Stickstoffixierung und Reduktion zu Ammoniak mit metallorganischen Katalysatoren

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Volker Schurig
aus Dresden

1968

9811

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547604_0095

Stickstoffixierung und Reduktion zu Ammoniak mit metallorganischen Katalysatoren

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Volker Schurig
aus Dresden

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. November 1968

Dekan: Prof. Dr. H. Blume

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Eu. Müller

MEINEN ELTERN IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1966 bis Juni 1968 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. E. BAYER

im Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Bayer, danke ich sehr herzlich für seine Ratschläge und großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Dem Direktor des Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. Eugen Müller, danke ich für die bereitwillige Überlassung von Institutseinrichtungen.

INHALTSVERZEICHNIS

A) EINLEITUNG 5

B) PROBLEMSTELLUNG 8

C) ALLGEMEINER TEIL 11

I. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

1) Die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen unter Argon 11

2) Die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen unter Stickstoff 18

3) Die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen unter Wasserstoff 25

4) Die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium in Gegenwart von Luftsauerstoff 37

5) Stickstoffixierung bei der Reduktion anderer Komplexe 38

II. MECHANISMUS DER STICKSTOFFIXIERUNG

1) Untersuchung des Reaktionsablaufes 49

2) Diskussion 53

3) Mechanismus der Stickstoffixierung nach H. BRINTZINGER 60

4) Andere Vorschläge für den Mechanismus der Stickstoffixierung 64

III. DER EINFLUSS MOLEKULAREN WASSERSTOFFS AUF DIE STICKSTOFFIXIERUNG 68

IV. ZUR FRAGE DER AMMONIAKSYNTHESE 71

D) EXPERIMENTELLER TEIL 73

E) ZUSAMMENFASSUNG 84

F) LITERATURVERZEICHNIS 87

A) EINLEITUNG

Das Stickstoffmolekül ist außerordentlich reaktionsträge. Chemische Umsetzungen sind nur unter drastischen Reaktionsbedingungen möglich:

a) Ammoniaksynthese bei 500° C und 200 atm. (HABER-BOSCH)

b) Luftverbrennung im elektrischen Lichtbogen (5000° C)

c) Kalkstickstoffverfahren bei 1000° C (FRANK-CARO)

Umso erstaunlicher ist es, daß Mikroorganismen (Azotobakter, Clostridium, symbiontisch lebende Knöllchenbakterien und Blaualgen) fähig sind, molekularen Stickstoff unter physiologischen Bedingungen zu assimilieren.

Der Stickstoffvorrat der Erde besteht fast ausschließlich aus atmosphärischem, molekularem Stickstoff. Da für die Pflanzen der freie Stickstoff unzugänglich ist, gebundener Stickstoff aber ein notwendiger Bestandteil aller lebenden Organismen ist, wäre ohne die Existenz der stickstoffixierenden Mikroorganismen die heutige Entwicklung des Lebens auf der Erde unmöglich. Fast der gesamte Stickstoffbedarf der Pflanzen wird biologisch durch Mikroorganismen gedeckt. "Technischer Stickstoff" (Düngemittel) spielt bisher selbst in den Industrieländern nur eine untergeordnete Rolle [1) 2)].

Das Problem der Stickstoffreduktion unter milden Bedingungen ist deshalb im Hinblick auf die Welternährung von erheb-

lichem wirtschaftlichem Interesse.

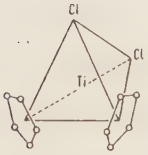
So wurde die Chemie des Stickstoffs in den letzten Jahren zu einem der wichtigsten Gebiete der modernen Forschung.

Die Untersuchung des Mechanismus der biologischen Stickstoffixierung ergab, daß Eisen und Molybdän eine zentrale Rolle spielen [3) 4)].

Überraschend konnten neuerdings auch Reaktionen des Stickstoffs an nicht-enzymatischen Systemen unter milden Bedingungen beobachtet werden. Dies führte zu einer Revision der Vorstellung vom "inerten Stickstoff" [5)].

So wurden Metallkomplexe entdeckt, in denen Stickstoff als Ligand auftritt [6)]. Während in diesen Komplexen die Stickstoff-Dreifach-Bindung erhalten bleibt, wurden 1964 von M. E. VOL'PIN und V. B. SHUR Systeme aufgefunden, in denen der Stickstoff nach Komplexbildung zu Ammoniak reduziert wird [7 - 13)].

Sie fanden, daß ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren, die die Niederdruckäthylenpolymerisation, Hydrierung von Olefinen und Cyclisierung von Acetylenen katalysieren, besonders leicht mit molekularem Stickstoff reagieren. Beim Durchleiten von Stickstoff durch die Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (1) (Cp=Cyclopentadienyl) in Äther in Gegenwart einer Grignardverbindung im Überschuß wird bei Zimmertemperatur



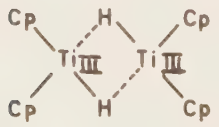
(1)

Abbildung 1: Struktur von Dicyclopentadienyl-titan-dichlorid, $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ [14]

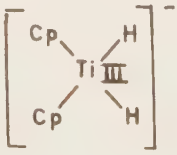
und Normaldruck Stickstoff aufgenommen und zu Ammoniak reduziert (67 Mol% NH_3/Mol Ti nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte). Diese Reaktion wurde durch Isotopenmarkierung [15], durch kinetische Untersuchungen [16] und Elektronenspinresonanzuntersuchungen [17, 18] verfolgt.

B) PROBLEMSTELLUNG

Der Mechanismus der Stickstoffixierung im System $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2/EtMgBr/THF$ [x] wurde ESR-spektroskopisch von H. BRINTZINGER [18] untersucht. In der reduzierten Lösung tritt ein Signal mit g=1.993 und einer Hyperfeinaufspaltung in drei äquidistante Linien (Triplett) mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 1:2:1 auf. Es wird angenommen, daß die Triplettaufspaltung durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons an Ti(III) mit zwei äquivalenten Wasserstoffkernen (I=1/2) zustande kommt. Als Struktur wird ein Komplex formuliert, in dem zwei Titan(III)-zentren über eine doppelte Wasserstoffanionenbrücke miteinander verbunden sind (2). Der Strukturvorschlag (2) wurde später zugunsten der Formulierung des Ions (3) zurückgezogen [19]:



(2)

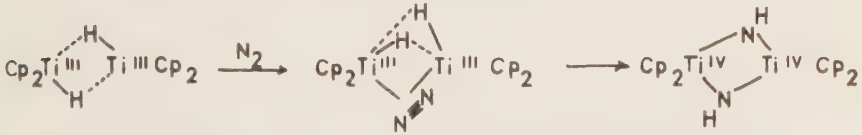


(3)

---

x) EtMgBr = Äthylmagnesiumbromid, THF = Tetrahydrofuran

Für die Bildung der Hydridkomplexe wird eine Äthylierung des Ti(III) durch Äthylmagnesiumbromid und anschließende Abspaltung von Äthylen verantwortlich gemacht. Der Komplex (2) kann die sechs Redoxäquivalente, welche bei der Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak benötigt werden, liefern. Nach H. BRINTZINGER wird molekularer Stickstoff in einer doppelten "insertion reaction" zwischen die Metallhydridbindungen eingelagert unter Bildung eines Di-μ-imin-Komplexes, welcher durch Säure zu NH_4^+ hydrolysiert wird [18]:



Dieser Mechanismus wird als Modell für die biochemische Stickstoffixierung angesehen [20].

Es war nun lohnend zu versuchen, aktive Titanhydridkomplexe der Strukturen (2) bzw. (3) durch direkte Einwirkung von molekularem Wasserstoff auf reduzierte Dicyclopentadienyl-titankomplexe darzustellen und anschließend mit Stickstoff umzusetzen. Solche Untersuchungen waren im Hinblick auf eine Ammoniaksynthese unter Normalbedingungen aus den Elementen interessant. Tatsächlich wurde gefunden, daß bei der Reduktion von $(\overline{\pi}\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium in THF unter einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur und

Normaldruck

a) Wasserstoff absorbiert wird,

b) im ESR-Spektrum das gleiche Triplett auftritt, welches von H. BRINTZINGER beschrieben wurde und

c) in Gegenwart von molekularem Stickstoff nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte Ammoniak nachweisbar war.

Diese Ergebnisse schienen das Konzept der Stickstoffixierung von H. BRINTZINGER zu bestätigen. Die systematische Untersuchung der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium unter den verschiedensten Bedingungen und insbesondere die Frage, welche Rolle der molekulare Wasserstoff bei der Reaktion spielt, führte zu unerwarteten Ergebnissen, die schließlich zu einer Neuformulierung des Mechanismus der Stickstoffixierung führten.

C) ALLGEMEINER TEIL

I. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

1) Die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen unter Argon

Die Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit einigen Metallen führt zu einer Reduktion des Titans unter Abspaltung von Chlorid. So reagiert $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Zinkstaub in THF nach G. WILKINSON [21] unter Bildung des grünen $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$-Kations. Entsprechend dem 3 d^1-Elektrons des Ti(III) ist das Ion paramagnetisch. Der durch Elektronenspinresonanz gemessene g-Wert beträgt g= 1.980 [22]. Bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit 2 Mol Natrium-Naphthalid in THF wurde von G.W. WATT und Mitarbeitern [23] dimeres Titanocen, $[(\pi\text{-Cp})_2Ti)]_2$, erhalten. Nach S.A. GIDDINGS [24] reagiert flüssiges Natrium dagegen nicht mit $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in siedendem Xylol innerhalb von einer Woche.

Es wurde in dieser Arbeit gefunden, daß $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium (50 %ige Dispersion in Paraffin) sehr schnell reagiert, wenn anstelle von Xylol ringförmige Äther oder Glykoläther benutzt werden. So bildet sich bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium unter Normalbedingungen in THF zunächst das Titanocenkation, $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$. Die Reduktion bleibt jedoch auf dieser Stufe nicht stehen, sondern führt unter Dunkelfärbung der Lösung allmählich zu einer Abscheidung eines schwarzen Produktes, welches sich bei Luftzutritt sofort gelb färbt. Bei

dem im Lösungsmittel unlöslichen Produkt handelt es sich um einen ionischen oder polymeren Körper, dessen Isolierung weder durch Sublimation noch durch Chromatographie unter Luftausschluß gelang. Der Versuch, möglicherweise gebildetes metallisches Titan nachzuweisen, schlug fehl. Anstelle von fein verteiltem Natrium reagieren auch Natriumstücke mit $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$, dabei treten aber Inkubationszeiten von mehreren Stunden auf. Eine ganze Reihe weiterer Metalle reagieren mit $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF ebenfalls unter Bildung schwarzer Suspensionen. In der Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit aufgezählt, sind dies:

Li $\gg$ Ce > La > Rb > Cs > Mg > Na > K > Ca

Eine Reihe anderer Metalle reagieren ebenfalls mit $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$. Die Reduktion führt jedoch nur bis zur Stufe des $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$-Kations:

Zn $\gg$ Cd > Ga > Al > Be

Keine Reaktion mit $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF zeigen die Metalle:

Sr, Ba, B, Tl, Fe, Ti .

Eine Gesetzmäßigkeit im Verhalten der Metalle gegenüber $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$, etwa bezüglich ihrer Ionisierungspotentiale oder der Stellung in der Spannungsreihe, ließ sich nicht aufdecken. Offenbar spielen Passivierungserscheinungen (Sr, Ba) eine Rolle. Es ist auffallend, daß nicht nur Alkalimetalle, sondern auch Lanthan als Element der dritten Nebengruppe des Periodischen Systems und Cer als Lanthanidenelement $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ über die Stufe des dreiwertigen Titans hinaus reduzieren können.

Die Anzahl der bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ verbrauchten Grammäquivalente der reduzierenden Metalle zeigt Tabelle 1:

Metall	Reaktionszeit (Stdn.)	Metallverbrauch/Mol Ti	
		Mol	Val
Li	16 1/2	3.82	3.82
Na	24	3.75	3.75
Mg	48	1.65	3.3O
Ce	48	1.3O	3.9O

Tabelle 1: Verbrauch an Grammäquivalenten Metall pro Mol Ti bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF unter Argon, 22° C, 1 atm.

Der Metallverbrauch bei der Reduktion, der leicht durch "Zurückwiegen" der in kompakter Form eingesetzten Metalle bestimmt werden kann, liegt zwischen 3 und 4 Grammäquivalenten pro Mol Titan. Dies zeigt eine Reduktion zu niederen Titanoxydationsstufen an.

Näheren Aufschluß über die Vorgänge bei der Reduktion wurde durch Elektronenspinresonanzuntersuchungen erwartet. Die ESR-Untersuchung der Reduktion einer $5 \cdot 10^{-2}$-molaren Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF mit fein verteiltem Natrium (1 : 4) unter Argon als Funktion der Zeit ergab folgende Ergebnisse:

Zunächst tritt ein Singulett mit g=1.979 auf, welches dem erwarteten Titanocenkation, $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$, entspricht. Die Reduktion zu dem Titanocenkation verläuft quantitativ, wie der Vergleich der Signalintensitäten mit einer Vergleichsprobe ($5 \cdot 10^{-2}$-molare Lösung

von [$(\pi\text{-Cp})_2TiCl$]$_2$ in THF) zeigt. Wie Abbildung 2 zeigt, nimmt danach die Intensität des Singuletts im Verlauf der Reaktion ab. Dies entspricht dem Übergang in eine ESR-inaktive, diamagnetische Reduktionsstufe des Titans. Nachdem die Intensität auf etwa 1.5 % abgesunken ist, tritt ein Mischspektrum auf. Aus ihm entwickelt sich nach 18 Stdn. ein Signal mit einer Hyperfeinaufspaltung in drei Linien mit einer

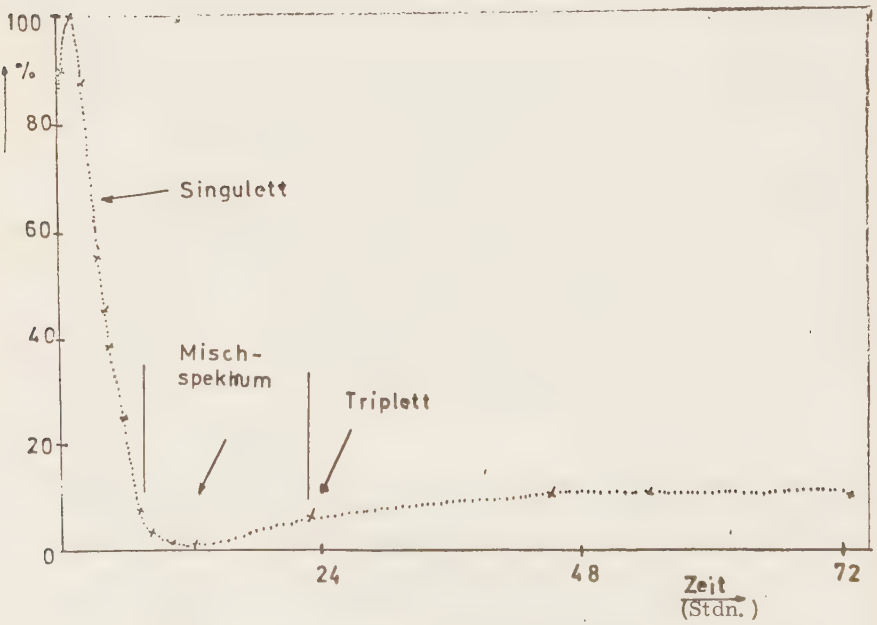


Abbildung 2: Intensität der ESR-Signale als Funktion der Zeit bei der Reaktion einer $5 \cdot 10^{-2}$-molaren Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF mit fein verteiltem Natrium (1 : 4) bei 22° und 1 atm. Argon

relativen Intensität von 1 : 2 : 1 . Die Aufspaltung beträgt 8 Gauß, der g-Wert g=1.993. Dieses Triplett ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Es bleibt unter Ausschluß von Luft mit einer gleichbleiben-

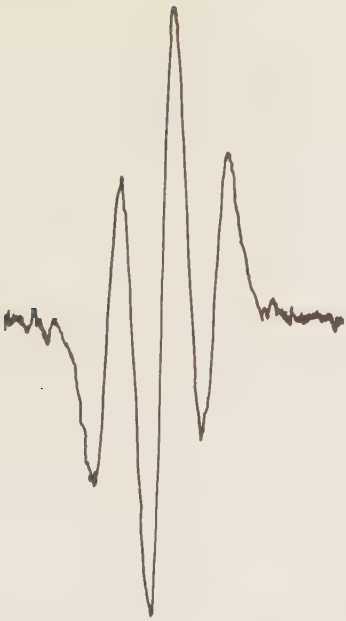


Abbildung 3: ESR-Spektrum der Reaktionsmischung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium in THF in Argon nach 24 Stdn., 22°, 1 atm.

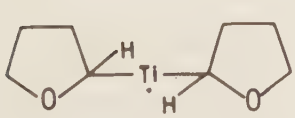
Abbildung 4: ESR-Spektrum der Reaktionsmischung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Caesium in THF in Argon nach 24 Stdn. bei 22° und 1 atm.

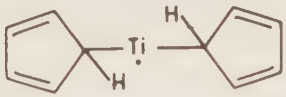
den Intensität von etwa 10% (rohe Abschätzung durch Vergleich der Signalhöhen) wochenlang erhalten. Es läßt sich auch bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Lithium und Magnesium in THF nachweisen. Bei Verwendung anderer Metalle und Lösungsmittel treten teilweise komplizierte Spektren auf, die nur durch Überlagerung mehrerer Signale gedeutet werden können.

Da das Triplett nur mit geringer Intensität auftritt, befindet sich also die Hauptmenge des reduzierten Titans in einem diamagnetischen Zustand. Das Triplett entspricht nach Hyperfeinstruktur, Aufspaltung und g-Wert dem bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Äthylmagnesiumbromid (1 : 10) in THF von H. BRINTZINGER [17] gefundenen Signal. Wie schon erwähnt, wurde dieses Signal auch bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium unter einer Wasserstoffatmosphäre nachgewiesen. Das Auftreten eines Tripletts bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium in THF unter Argon war deshalb sehr überraschend.

Das Triplett kommt nach H. BRINTZINGER [17] durch die Wechselwirkung zweier äquivalenter Wasserstoffkerne mit dem d^1-Elektron des Ti(III) zustande. Während der Wasserstoff nach H. BRINTZINGER aus der GRIGNARD-Verbindung unter Äthylenabspaltung zur Verfügung gestellt werden soll, wurde bei der Reduktion unter Wasserstoff für das Zustandekommen des Tripletts die direkte Einwirkung von molekularem Wasserstoff auf Titan verantwortlich gemacht. Bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium, Lithium oder Magnesium unter Argon muß der Ursprung des Wasserstoffs jedoch an anderer Stelle gesucht werden.

Sofern für das Auftreten des Tripletts nicht folgende hypothetischen Komplexe verantwortlich gemacht werden können, sondern





die beobachtete Hyperfeinaufspaltung durch direkte Titan-Wasserstoff-Bindungen zustande kommt, kann der Wasserstoff nur durch Hydridtransfer aus Cyclopendadienylliganden zum Titanatom oder - wahrscheinlicher - aus dem Lösungsmittel durch Ätherspaltungsreaktionen entstammen. Es scheint, daß die Wasserstoffquelle im System $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$/EtMgCl/THF dieselbe ist wie in den hier beschriebenen Systemen. Es ist anzunehmen, daß bei der Reduktion außerordentlich reaktive Titankomplexe gebildet werden, die fähig sind, solvatisiertes Lösungsmittel anzugreifen. Metall-Wasserstoff-Bindungen bei der Reduktion einiger Übergangsmetallchloride mit Lithium-Naphthalid beschrieben kürzlich auch G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ [25].

Abbildung 4 zeigt ein Dublett mit g=1.989, welches bei der Reduktion mit Caesium gemessen wurde. Es kommt wahrscheinlich durch die Wechselwirkung eines freien Titanelektrons mit einem Wasserstoffkern zustande. Ein ähnliches Übergangssignal wurde auch bei der Reduktion mit fein verteiltem Natrium nachgewiesen.

In einem Blindversuch wurde sichergestellt, daß die verwendeten Metalle in THF ESR-inaktiv sind.

2) Die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen unter Stickstoff

Nachdem gezeigt wurde, daß bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit einigen Metallen reaktive Titankomplexe gebildet werden, bei denen auch in Abwesenheit von molekularem Wasserstoff Titan-Wasserstoff-Bindungen ESR-spektroskopisch nachweisbar sind, war es von Interesse, die Reduktion in einer Stickstoffatmosphäre durchzuführen. Tatsächlich wurde gefunden, daß bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit einem Überschuß von fein verteiltem Natrium in THF Stickstoff vom System absorbiert wird. Die Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit zeigt Abbildung 5:

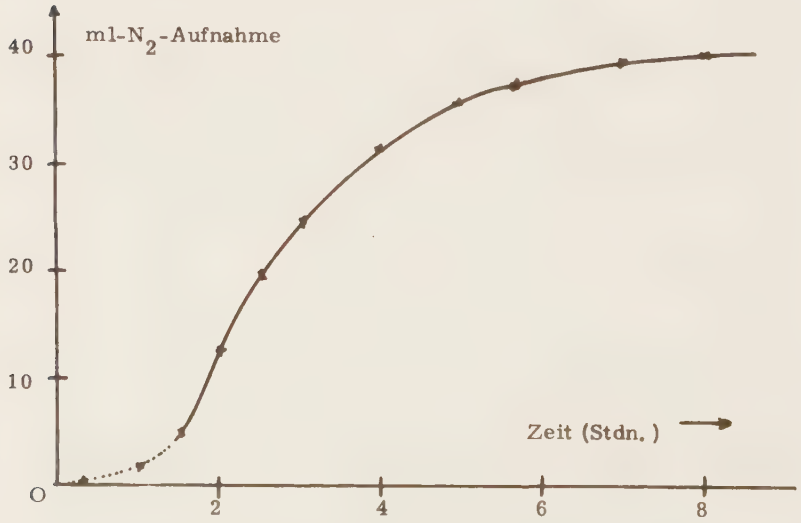


Abbildung 5: Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit bei der Reaktion von 5 mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit 20 mMol Natriumdispersion (1 : 4) in THF bei 22^0 C und 730 Torr.

Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte mit Äthanol konnte bereits Ammoniak nachgewiesen werden. Die Gesamtausbeute an Ammoniak nach saurer Hydrolyse und anschließender Kjeldahldestillation betrug 57 Mol% NH_3/Mol Ti, während die Stickstoffaufnahme mit 65 Atom% N/Mol Ti etwas höher liegt.

Dieses Ergebnis zeigt, daß für die Stickstoffixierung nicht die Kombination von löslichen Übergangsmetallkomplexen mit Li-, Mg- oder Al-organischen Verbindungen (homogene ZIEGLER-Katalysatoren) notwendig ist, sondern daß die Stickstoffixierung eine Folge der Reduktion der Übergangsmetallkomplexe mit elektropositiven Metallen ist. Tatsächlich wurde gefunden, daß auch bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen, die Titan über die Stufe des Titanocenkations, $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$, hinaus reduzieren können, Stickstoff fixiert und reduziert wird. Gemäß der Reaktionsgeschwindigkeit sind dies die folgenden Metalle:

Li $\gg$ Ce > La > Rb > Cs > Mg > Na > K > Ca

Keine Stickstoffixierung tritt dagegen bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit folgenden Metallen auf:

Be, Al, Ga, Tl, Zn, Cd.

Hier führt die Reduktion nur bis zum $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$-Kation.

Einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse gibt Tabelle 2.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Metalle untereinander eine deutliche Abstufung in ihrer Fähigkeit aufweisen, durch Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ Stickstoffixierung und -reduktion zu bewirken. In der Reihe der Alkalimetalle zeigt dies Abbildung 6.

reduzierendes Metall [a]	Lösungsmittel [b]	Reaktionszeit (Stdn.)	Mol% NH_3 / Mol Ti
Li	THF	2 1/2	50
Li	THF	34	75
Li	Diglyme	17	26.5
Na	THF	42	57
Na [c]	THF	18	57
Na [c]	Dioxan	18	56
Na [c]	DME	46	37
Na [c]	THP	18	33
K	THF	50	8.5
K	Diglyme	50	8.5
Rb	THF	18	29.5
Cs	THF	18	44
Be	THF	72	0
Mg	THF	120	46
Ca	THF	96	34.5
Al	THF	48	0
Ga	THF	96	0
La	THF	72	46
Ce	THF	40	64
Zn	THF	2	0
Cd	THF	48	0

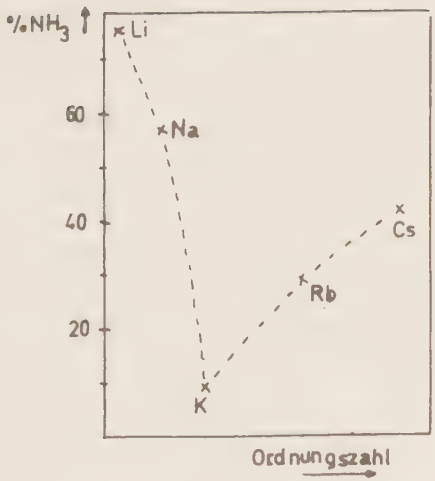
Tabelle 2: Mol% NH_3/Mol Ti bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen in Äthern bei 22° C und 1 atm. Stickstoff

a) Die Metalle wurden im Überschuß oder mindestens im Äquivalentverhältnis 1 : 4 (Ti/Metall) eingesetzt.

b) THF (Tetrahydrofuran), THP (Tetrahydropyran), DME (Äthylenglykoldimethyläther, Diglyme (Di-äthylenglykol-dimethyläther)

c) 50 %ige Dispersion in Paraffin

Abbildung 6:
Mol% NH_3/Mol Ti als Funktion der Ordnungszahl der Alkalimetalle



Auffallend ist die hohe Ammoniakausbeute und schnelle Reaktionsgeschwindigkeit beim Lithium im Gegensatz zum Kalium.

Aus Tabelle 2 läßt sich auch der Einfluß der verwendeten Lösungsmittel auf die Stickstoffixierung bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen entnehmen. Die höchsten Ammoniakausbeuten wurden in Tetrahydrofuran und Dioxan gefunden. In Tetrahydropyran, Äthylenglykoldimethyläther und Diäthylenglykoldimethyläther sind die Ammoniakausbeuten deutlich geringer. In Diäthyläther wird $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ durch Natrium nicht reduziert.

Cyclische Äther und Glykoläther haben die Fähigkeit, Alkalimetalle unter Bildung von "blauen Lösungen" (in Analogie zu der Löslichkeit von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und Aminen) zu lösen [26) 27) 28)]. In diesen Lösungen ist das Metallatom in solvati-

sierte Elektronen und solvatisierte Kationen dissoziiert. Die Bildung "solvatisierter Elektronen" in den genannten Äthern dürfte maßgebend für das Reduktionsvermögen der Metalle gegenüber $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ sein. Die Tatsache jedoch, daß die Ammoniakausbeute bei Verwendung von Kalium als Reduktionsmittel sehr niedrig ist, auf der anderen Seite aber Kalium mit ringförmigen Äthern bevorzugt "blaue Lösungen" bildet, deutet daraufhin, daß die Lösungsmittel keinen Einfluß auf den Mechanismus der Stickstoffixierung haben. Dies wird auch dadurch deutlich, daß in Abwesenheit von Lösungsmitteln eine Stickstoffixierung nachgewiesen werden konnte. Bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in geschmolzenem Natrium (140° C, 1 atm. N_2) ließ sich nach 6 Stdn. Reaktionsdauer nach Zersetzung der Reaktionsprodukte 3.7 Mol% NH_3/Mol Ti nachweisen. An der Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches ließ sich auch hierbei erkennen, daß eine Reduktion stattgefunden hat.

Die Anzahl der bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ verbrauchten Grammäquivalente Metall pro Mol Titan wird in Tabelle 3 aufgeführt:

Metall	Lösungsmittel	Reaktionszeit (Stdn.)	Metallverbrauch/Mol Ti Mol	Val
Li	THF	16 1/2	3.82	3.82
Na	THF	24	3.70	3.70
Na	DME	48	3.62	3.62
Mg	THF	20	1.72	3.44
Ce	THF	48	1.25	3.75
La	THF	22	1.28	3.84

Tabelle 3: Verbrauch an Grammäquivalenten Metall pro Mol Ti bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF unter Stickstoff, 22° 1 atm.

Der Metallverbrauch liegt in Analogie zu der Reaktion unter Argon zwischen 3 und 4 Grammäquivalenten Metall pro Mol Titan.

Die ESR-spektroskopische Untersuchung der Reduktion einer $5 \cdot 10^{-2}$-molaren Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF mit fein verteiltem Natrium (1:4) unter Stickstoff ergibt nahezu das gleiche Resultat wie bei der Reduktion unter Argon. Zunächst bildet sich sehr schnell ein Singulett mit g=1.979 (Titanocenkation), dessen Intensität anschließend bis auf etwa 2 % abnimmt. Danach treten mit geringer Intensität Übergangssignale auf. Das Übergangssignal der Abbildung 7 läßt sich als Dublett deuten (Wechselwirkung des paramagnetischen Titans mit einem Wasserstoffkern). Am Ende der Reaktion tritt das Triplett auf (Abbildung 8), welches dem der Abbildung 3 entspricht. (Wechselwirkung des paramagnetischen Titans mit zwei äquivalenten Wasserstoffkernen). Die Intensität des Tripletts bei der Reduktion unter Stickstoff ist um 1/3 geringer als die Intensität des Tripletts bei der Reduktion unter Argon.

Das Auftreten eines Tripletts unter Stickstoff war überraschend, da nach H. BRINTZINGER der dem Triplett zugrunde liegende Titankomplex (2) bzw. (3) mit Stickstoff reagiert.

Es sei darauf hingewiesen, daß in den ESR-Spektren keinerlei Signale auftreten, aus denen auf eine Titan-Stickstoff-Wechselwirkung geschlossen werden könnte.

Leitet man in die reduzierte Reaktionsmischung Chlorwasserstoff ein, so verschwindet das Triplett und das Singulett (g=1.979) tritt erneut auf. Wie im Versuch am System (1)/Mg/THF gezeigt werden konnte, wird durch die Einwirkung von HCl 35 % $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ über die Stufe des Titanocenkations, $(\pi\text{-Cp})_2Ti\,(III)+$, zurückgebildet.

Abbildung 7: Übergangs-ESR-Spektrum der Reaktionsmischung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natriumdispersion in THF bei 22° C und 1 atm. nach 17 Stdn.

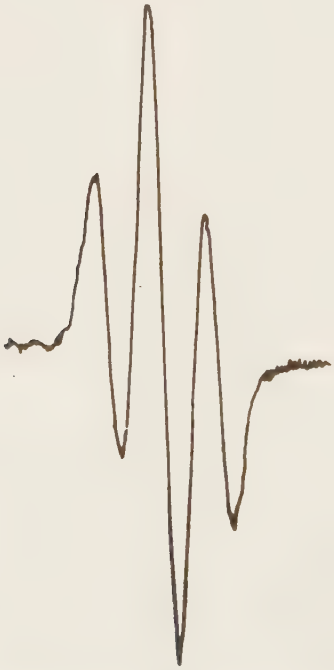


Abbildung 8: ESR-Spektrum der Reaktionsmischung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natriumdispersion in THF bei 22° C und 1 atm. nach 24 Stdn.

3) Die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen unter Wasserstoff

Wie eingangs erwähnt wurde, gingen die Untersuchungen von der Beobachtung aus, daß bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium in THF molekularer Wasserstoff unter Normalbedingungen aufgenommen wird und außerdem Titan-Wasserstoff-Bindungen ESR-spektroskopisch nachweisbar sind. Gleichzeitig ließ sich in Gegenwart von Stickstoff nach Hydrolyse Ammoniak nachweisen. In den Abschnitten 1) und 2) wurde dagegen gezeigt, daß molekularer Wasserstoff weder für die Bildung von Titan-Wasserstoff-Bindungen, noch für die Stickstoffreduktion notwendig ist. Dennoch beweist die Wasserstoffabsorption, daß molekularer Wasserstoff bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium in die Reaktion eingreift.

Die Wasserstoffaufnahme bei der Reduktion in Dioxan zeigt Abbildung 9:

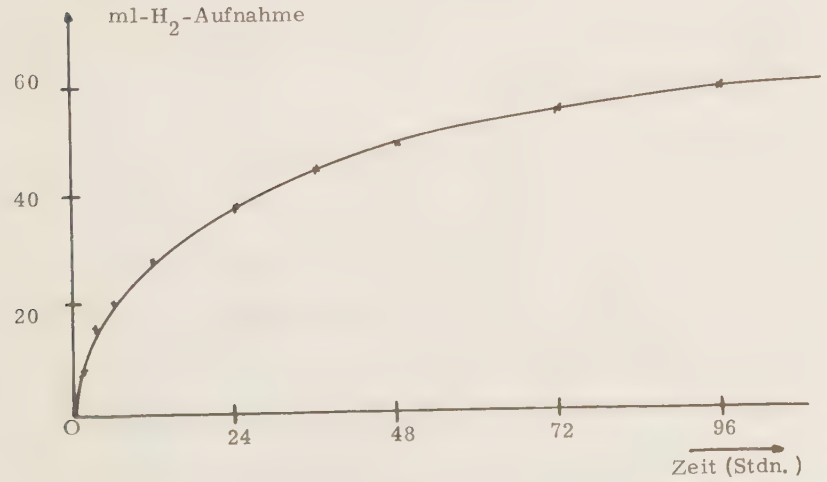


Abbildung 9: Wasserstoffaufnahme als Funktion der Zeit bei der Reaktion von 1 mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit 10 mMol Natriumdispersion bei 22° C und 730 Torr in Dioxan

Zur Klärung der Frage, ob das Reduktionsmittel oder das reduzierte Übergangsmetall Wasserstoff bindet, bieten sich zwei Untersuchungsmethoden an:

a) Verwendung eines großen Überschusses an Reduktionsmittel

b) Verwendung stöchiometrischer Mengen an Reduktionsmittel

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4:

mg Natrium bezogen auf 1 mMol (1)	Molverhältnis Natrium / (1)	Reaktionszeit (Stdn.)	absorbierte Wasserstoffmenge (ml)	Atom% H-Aufnahme/ Mol Natrium
49	2.1 : 1	20	14.3	53.6
92	4 : 1	8	37.8	75.6
179	7.8 : 1	18	32	32.9
230	10 : 1	32	70	56.0
263	11.5 : 1	24	84	58.8
775	34 : 1	18	332	78.7
6250	270 : 1	48	1320	38.8

Tabelle 4: Absorbierte Wasserstoffmenge bei der Reduktion von 1 mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (1) mit fein verteiltem Natrium (50 %ige Dispersion in Paraffin) bei 22° und 730 Torr in THF

Die Tabelle zeigt, daß bei gleicher Konzentration von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ die aufgenommene Wasserstoffmenge proportional dem Überschuß an Natrium ist. Besonders die letzte Spalte der Tabelle zeigt, daß $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ bereits in geringer Konzentration die Wasserstoffabsorption katalysiert. Es kann somit als sicher angesehen werden, daß Natrium mit molekularem Wasserstoff unter Normalbedingungen Natriumhydrid bildet:

$$Na + 1/2\ H_2 \xrightarrow[THF]{(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2} NaH$$

Die Reaktionszeit und Ausbeute an Natriumhydrid ist unterschiedlich (8 bis 48 Stdn., 33 bis 79 Mol% NaH).

In einem Blindversuch wurde sichergestellt, daß eine Natriumdispersion in THF keinen Wasserstoff absorbiert. Erst die Zugabe von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ führt zur Wasserstoffaufnahme. Gibt man umgekehrt zu der Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF einen großen Überschuß von fein verteiltem Natrium portionsweise hinzu, so läßt sich nach jeder Zugabe eine deutliche, manometrisch kontrollierbare Wasserstoffaufnahme beobachten. Auch diese Beobachtung spricht für die Natriumhydridbildung.

Setzt man andererseits fein verteiltes Natrium mit $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in reaktionsäquivalentem Verhältnis um (Spalten 1 und 2 der Tabelle 4), so wird ebenfalls eine beträchtliche Wasserstoffaufnahme festgestellt. Sie beträgt nach Tabelle 4 bei der Reaktion von 4 mMol Natrium mit 1 mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF 3 mAtomäquivalente Wasserstoff. Würde man diese Wasserstoffaufnahme auf eine Natriumhydridbildung zurückführen, so würden ca. 75 % bzw. 3 mMol Natrium verbraucht. Zur Reduktion von 1 mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ wäre nur noch 1 mMol Natrium verfügbar. Das äußere Erscheinungsbild der Reaktion sowie ESR-spektroskopische Untersuchungen zeigen aber, daß Titan über die dreiwertige Stufe hinaus reduziert wird. Bei der Reduktion von 1 mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ werden aber ebenfalls mindestens 3 mMol Natrium benötigt. Diese Diskrepanz läßt sich nur so deuten, daß entweder Natrium und reduziertes Titan, oder reduziertes Titan allein Wasserstoff bindet. Verwendet man anstelle von fein verteiltem Natrium kompaktes

Natrium, Lithium, Magnesium oder Cer als Reduktionsmittel, die in dieser Form nicht zur Hydridbildung geeignet sein sollten, so wird während der Reduktion ebenfalls Wasserstoff absorbiert. Die aufgenommenen Wasserstoffmengen sind annähernd gleich und betragen wie bei der Reduktion mit fein verteiltem Natrium (1 : 4) etwa 3 mAtomäquivalente Wasserstoff pro Mol Titan:

Metall	Na-Dispersion (1 : 4)	Na	Li (Überschuß)	Mg	Ce
aufgenommene Wasserstoffmenge/mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in ml	37.8	31.0	37.3	37.0	40.0

Tabelle 5: Aufgenommene Wasserstoffmenge (ml) bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (1mMol) mit Metallen in THF bei 22° C und 730 Torr

Die aufgenommene Wasserstoffmenge ist demnach annähernd der Titankonzentration proportional, unabhängig von einem Überschuß der in kompakter Form eingesetzten Metalle. Die Wasserstoffaufnahme durch reduziertes Titan ist damit sichergestellt.

Wasserstoffaufnahme bei der Reaktion von Übergangsmetallchloriden mit metallorganischen Verbindungen wurde bereits 1923 von W. SCHLENK und TH. WEICHSELFELDER entdeckt [29]. F. HEIN und R. WEISS isolierten bei der Reaktion von $CrCl_3$ mit Lithiumphenyl in Äther den wasserstoffenthaltenden Komplex $Li_3Cr_2H_3(C_6H_5)_6 \cdot 3\,Et_2O$ [30] und B. SARRY und Mitarbeiter bei der Reaktion von WBr_5 mit Lithiumphenyl in Äther den Komplex $WH(LiC_6H_5)_2$ [31]. Nach D.S. BRESLOW und Mitarb. absorbieren ZIEGLER-Katalysatoren, die die homogene Hydrie-

rung von Olefinen katalysieren, ebenfalls molekularen Wasserstoff. So nimmt das System $Cr(acac)_3$/Triisobutylaluminium (1:6) 7 Atomäquivalente Wasserstoff auf. Die Tatsache, daß beim Übergang von metallorganischen Komponenten zu den ihnen zugrunde liegenden Metallen die gleichen Erscheinungen beobachtet werden, zeigt, daß Reaktionen der organischen Reste (Alkylierungen, Arylierungen der Übergangsmetalle) weder bei der Stickstoffixierung noch bei der Wasserstoffaufnahme eine Rolle spielen.

Den Metallverbrauch bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ unter Wasserstoff bzw. Deuterium zeigt Tabelle 6. Zum Vergleich sind die Werte unter Argon mitangeführt:

Metall	Reaktionszeit (Stdn.)	Medium	Metallverbrauch (Val)
Li	16 1/2	Ar	3.82
Li	16 1/2	H_2	3.96
Li	24	D_2	4.32
Na	24	Ar	3.75
Na	66	H_2	3.88
Na	30	H_2	4.30
Na	24	H_2	4.75
Mg	48	Ar	3.30
Mg	48	H_2	3.36
Mg	48	H_2	4.68
Mg	48	D_2	4.10
Ce	48	Ar	3.90
Ce	90	H_2	4.89

Tabelle 6: Verbrauch an Grammäquivalenten Metall /Mol Ti bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF bei 22° C und 1 atm. unter H_2

Während der Verbrauch an Reduktionsmittel bei der Reaktion unter Argon und Stickstoff gleich ist, liegt der Metallverbrauch bei der Reaktion unter Wasserstoff teilweise höher. Der Mehrverbrauch überschreitet jedoch nicht 1 Grammäquivalent Metall pro Mol Titan gegenüber der Reaktion unter Argon. Ob der zusätzliche Metallverbrauch auf einer Metallhydridbildung beruht, wie sie bei der Reaktion mit fein verteiltem Natrium bewiesen wurde, oder ob die Metalle Komplexe mit der gebildeten Titanwasserstoffverbindung bilden, läßt sich nicht entscheiden.

Das äußere Erscheinungsbild der Reduktion unter Wasserstoff unterscheidet sich nicht von der Reduktion unter Argon oder Stickstoff. Auch die ESR-Untersuchung der Reaktion einer $5 \cdot 10^{-2}$-molaren Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF mit fein verteiltem Natrium (1 : 4) als Funktion der Zeit zeigt ähnliche Verhältnisse wie unter Argon und Stickstoff. Zunächst tritt das Singulett (g=1.979) auf, welches dem Titanocenkation, $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$, zuzuordnen ist. Im Verlauf der Reaktion nimmt anschließend die Intensität des Singuletts auf etwa 0.5 % ab. Am Ende der Reaktion tritt das Triplett auf, dessen Aufspaltung, g-Wert und Intensität dem unter Stickstoff und Argon beobachteten Triplett entspricht. Die Intensität ist auch bei der Reaktion unter Wasserstoff um 1/3 geringer als unter Argon. Dies kann als eine Folge der Stickstoff- und Wasserstoffaufnahme durch reduziertes Titan angesehen werden. Dadurch wird ein Großteil des aktiven Titans der Reaktion entzogen. Im Gegensatz zu der Reaktion unter Argon und Stickstoff tritt bei

der Reaktion unter Wasserstoff im ESR-Spektrum vorübergehend ein Mehrlinienspektrum auf (Abbildung 10):

Abbildung 10: ESR-Spektrum der Reaktionsmischung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium in THF nach 17 Stdn. unter Wasserstoff bei 22° C und 1 atm.

Das unsymmetrische Signal der Abbildung 10 kommt, wie Abbildung 11 zeigt, durch die Überlagerung des Tripletts mit einem symmetrischen Undezett zustande. In einem der Versuche konnte dieses Undezett auch allein erhalten werden (Abbildung 12). Wie das Schema der Abbildung 13 zeigt, setzt sich das Undezett aus vier Tripletts zusammen: Triplett 1 (Linien 1, 3, 6), Triplett 2 (Linien 2, 5, 8), Triplett 3 (Linien 4, 7, 10) und Triplett 4 (Linien 6, 9, 11). Die mittlere Linie 6 entsteht durch Überlagerung je einer Linie des Tripletts 1 und 4.

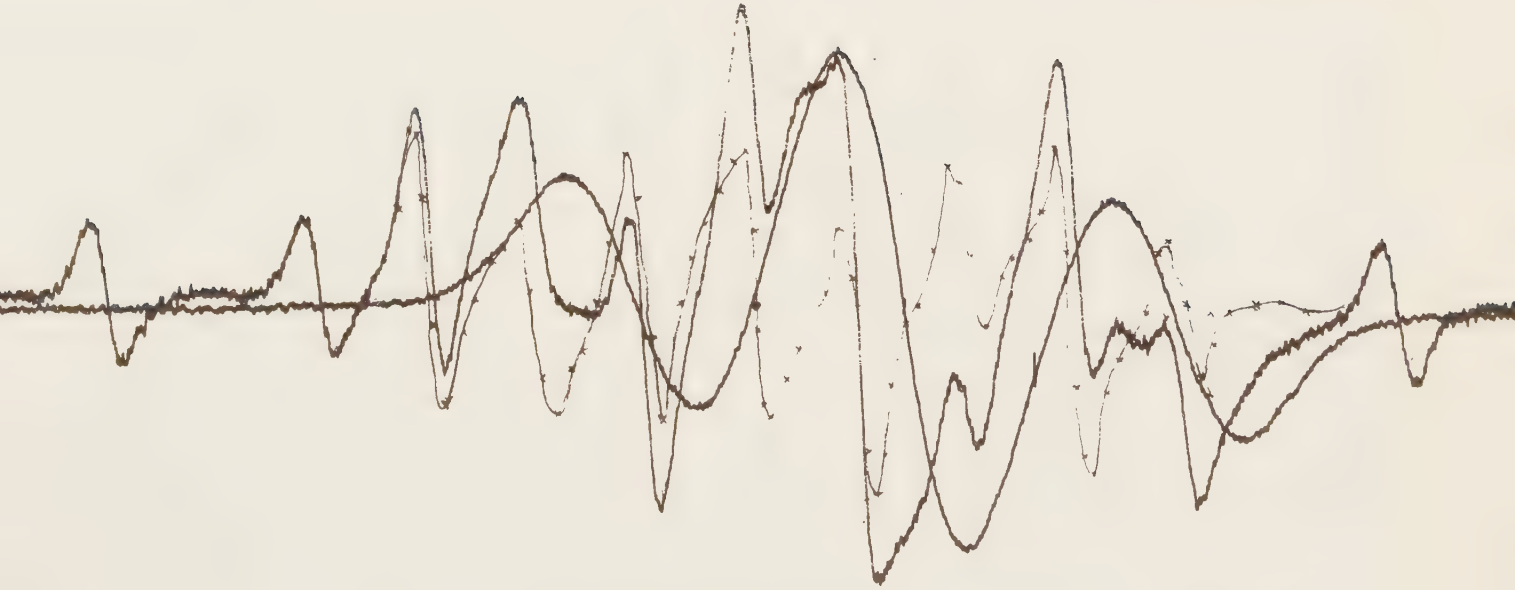


Abbildung 11: Graphische Auflösung des unsymmetrischen Signals der Abbildung 9 in ein symmetrisches Undezett durch Überlagerung mit einem Triplett

Abbildung 12: ESR-Spektrum bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium (1 : 4) in THF unter Wasserstoff nach 15 Stdn. bei 22° C und 1 atm., Übergangssignal.

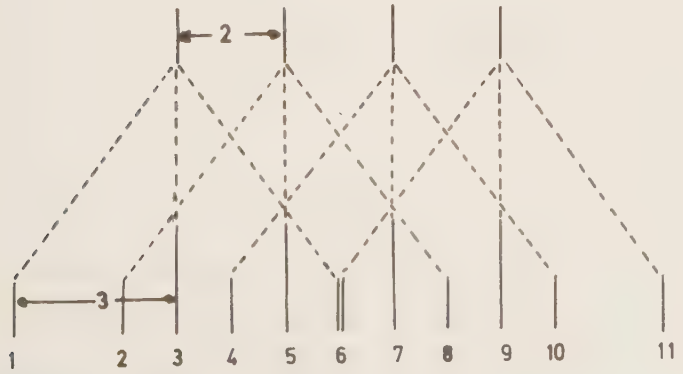


Abbildung 13: Aufspaltung und Intensitätsverhältnis des Spektrums der Abbildung 12.

Das Undezett zeigt somit ein Intensitätsverhältnis von 1 : 1:2:1:2:2:2:1:2:1 : 1 . Das Zentrum des Signals liegt bei g=1.994. Die Hyperfeinaufspaltung des Tripletts beträgt 9. 9 Gauß, die des Quartetts 6.6 Gauß. Die Aufspaltungen verhalten sich demnach wie 3 : 2 .

Die Aufspaltung in vier Linien (Quartett) kommt entweder zustande durch die Wechselwirkung eines ungepaarten Titanelektrons mit einem Kern mit I = 3/2 (Na) oder mit zwei nicht äquivalenten Kernen mit I = 1/2 (H). Der zuletzt angeführte Fall könnte die Tatsache erklären, daß das Signal nur unter Wasserstoff auftritt. Dagegen bereitet die Formulierung eines paramagnetischen Titankomplexes Schwierigkeiten, der von insgesamt vier Wasserstoffatomen umgeben ist, von denen drei unterschiedlich gebunden sind. Deshalb ist es wahrscheinlicher, daß das Undezett durch die Wechselwirkung eines ungepaarten Titanelektrons mit einem Natriumkern (I = 3/2) und zwei äquivalenten Wasserstoffkernen (I = 1/2) zustande kommt. Einen Beweis für diese Annahme wurde durch Aufnahme des ESR-Spektrums unter Deuterium erbracht. Wenn das Undezett durch einen Titankomplex hervorgerufen wird, der mit molekularem Wasserstoff reagiert hat, dann sollte unter Deuterium (I = 1) ein anderes Signal erhalten werden. Es wird jedoch bei Verwendung von Deuterium dasselbe symmetrische Undezett erhalten wie bei der Verwendung von Wasserstoff.

Aus den ESR Untersuchungen unter Wasserstoff bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium (1 : 4) geht also folgendes hervor:

a) Unter Wasserstoff tritt ein Signal auf, welches von einem Natrium-Titan-dihydrid-Komplex hervorgerufen wird.

b) Dieses Natriumtitandihydrid ist ein Intermediärprodukt der Reaktion. Am Schluß der Reaktion liegt ein paramagnetischer Titandihydridkomplex (Triplett) vor, dessen Konzentration gering ist und dessen Wasserstoff in Analogie zu der Reaktion unter Argon aus dem Lösungsmittel stammt.

c) Beide Komplexe werden erst dann gebildet, wenn die Wasserstoffaufnahme beendet ist. Das Auftreten von paramagnetischen Titandihydridkomplexen ist eine von der Aufnahme molekularen Wasserstoffs durch reduziertes Titan unabhängige Erscheinung.

d) ESR-spektroskopisch läßt sich die Reaktion von molekularem Wasserstoff mit Titan nicht nachweisen. Die wasserstoffbindende Titankomponente ist also diamagnetisch, ebenso der gebildete Titanwasserstoffkomplex.

Bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium in THF treten also drei voneinander unabhängige Reaktionen mit freiem bzw. gebundenem Wasserstoff auf:

a) Reaktion von Natrium mit molekularem Wasserstoff unter Natriumhydridbildung

b) Reaktion von reduziertem Titan mit molekularem Wasserstoff unter Bildung einer diamagnetischen Titanwasserstoffverbindung

c) Reaktion von reduziertem Titan mit aus dem Lösungsmittel stammenden gebundenem Wasserstoff unter Bildung paramagnetischer Titandihydridkomplexe [x].

Im folgenden werden zwei Strukturen für den Natrium-Titandihydridkomplex vorgeschlagen:

---

x) Nach Beendigung der vorliegenden Arbeit berichteten G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ [33] über das Auftreten eines Tripletts und Undezetts bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Lithium- bzw. Natrium-Naphthalid in THF. Das Undezett wird dabei einem Komplex der Struktur Na [$(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)H_2$] zugeordnet, das Triplett dagegen der Struktur Li [$(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)H_2$]. Diese Annahmen lassen sich mit den hier erhaltenen Ergebnissen nicht vereinbaren.

4) Die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium in Gegenwart von Luftsauerstoff

Die Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium an der Luft führt ebenfalls unter Stickstoffreduktion zu Ammoniak. Die nach Hydrolyse gefundene Ammoniakmenge ist jedoch gering und beträgt nur 2 Mol% NH_3/Mol Ti (18 Stdn.). Die Stickstoffixierung wird also durch Sauerstoff stark inhibiert.

Zunächst bildet sich auch hier $(\pi\text{-Cp})_2TiCl$, das mit Sauerstoff nach S. A. GIDDINGS [24] Dicyclopentadienyltitanoxan-Polymere bildet:

$$(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2 \xrightarrow{e^-} (\pi\text{-Cp})_2TiCl \xrightarrow{O_2} [\,(\pi\text{-Cp})_2TiCl]_2O \longrightarrow [\,-(\pi\text{-Cp})_2TiO-\,]_n$$

Diese Polymere lassen sich durch Alkalimetalle nicht reduzieren [24]. Die inhibierende Wirkung des Sauerstoffs auf die Stickstoffixierung wird so verständlich.

5) Stickstoffixierung bei der Reduktion anderer Komplexe

a) $TiCl_4$, (π-Cp) $TiCl_3$

Ersetzt man die Cyclopentadienylreste in $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ nacheinander durch Chloranionen, so gelangt man zu den Verbindungen $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ und $TiCl_4$.

Die Reduktion von $TiCl_4$ mit Kaliumpulver in siedendem Toluol beschrieb 1913 A.C. VOURNASOS [34]. Dabei wurden geringe Mengen an freiem Titan isoliert. Die Reduktion von $TiCl_4$ mit "blauen Lösungen" von Kalium in THF beschreibt G. WILKINSON und Mitarb. [35]. Auch hierbei wird eine Reduktion des $TiCl_4$ in niedrige Oxydationsstufen des Titans vermutet. Es war daher sinnvoll, die Reduktion von $TiCl_4$ mit fein verteiltem Natrium in einer Stickstoffatmosphäre durchzuführen. Tatsächlich ließ sich zeigen, daß die gelbe Lösung von $TiCl_4$ in THF durch Natrium in sehr langsamer Reaktion unter Bildung einer schwarzen Suspension reduziert wird. Bei dieser Reduktion wird Stickstoff aufgenommen. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte wurden 44 Mol% NH_3/Mol Ti nachgewiesen [x]. Die Reaktion von $TiCl_4$ mit Natrium ohne Lösungsmittel führte dagegen zu keiner Stickstoffixierung.

$(\pi\text{-Cp})TiCl_3$, welches nach folgender Reaktion zugänglich ist [37]:

$$TiCl_4 + (\pi\text{-Cp})_2TiCl_2 \longrightarrow 2\,(\pi\text{-Cp})TiCl_3$$

---

x) Kürzlich fanden G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ [36] ebenfalls eine Stickstoffixierung bei der Reduktion von $TiCl_4$ mit Lithium-Naphthalid (1 : 10) bei 120 atm. Stickstoffdruck und Zimmertemperatur.

reagiert im Gegensatz zu $TiCl_4$ mit fein verteiltem Natrium in THF außerordentlich schnell. Auch bei dieser Reduktion bildet sich eine schwarze Suspension, die Stickstoff absorbiert. Die Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit zeigt Abbildung 14:

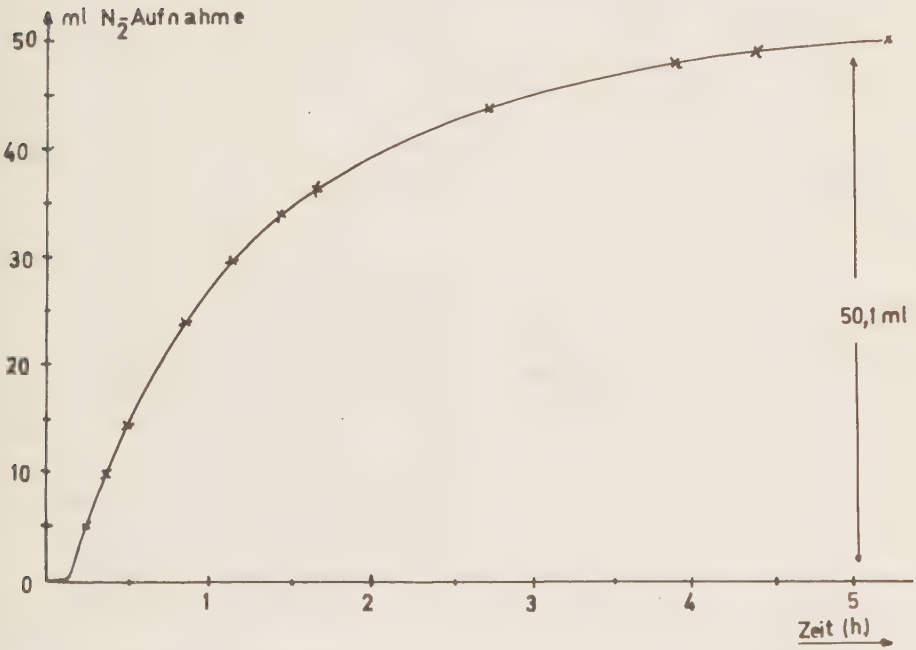


Abbildung 14 : Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit bei der Reaktion von (π-Cp)$TiCl_3$ (8 mMol) mit 32 mMol Natriumdispersion (1 : 4) in THF bei 22° C und 730 Torr.

Aus Abbildung 14 geht hervor, daß nach 5 Stdn. etwa 50 Atomprozente Stickstoff pro Mol Titan aufgenommen worden sind. Die nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte gefundene Ammoniakmenge liegt mit 47 Mol% NH_3/Mol Ti etwas unter der gebundenen Stickstoffmenge.

In Tabelle 7 werden die Ammoniakausbeuten bei der Reduktion der Verbindungen $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$, $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ und $TiCl_4$ mit Natrium, Magnesium und Cer verglichen:

Komplex	Reduktionsmittel	Reaktionszeit (Stdn.)	Mol% NH_3/Mol Ti
Cp_2TiCl_2	Na	18	57
$CpTiCl_3$	Na	5	47
$TiCl_4$	Na	144	44
Cp_2TiCl_2	Mg	120	46
$CpTiCl_3$	Mg	24	45.5
Cp_2TiCl_2	Ce	40	64
$CpTiCl_3$	Ce	24	35

Tabelle 7: Mol% NH_3/Mol Ti bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$, $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ und $TiCl_4$ mit Metallen bei 22° C und 1 atm. N_2

Die Tabelle zeigt, daß sich die Reaktionszeiten unterscheiden, während die Ammoniakausbeuten in der gleichen Größenordnung liegen. Dies zeigt, daß die Cyclopentadienylliganden keinen Einfluß auf die Stickstoffixierung ausüben.

Im ESR-Spektrum tritt am Anfang der Reduktion ein Singulett mit einem g-Wert von 1.995 auf. Dieses Signal wird einem Titan(III)-Ion der vermutlichen Zusammensetzung $(\pi\text{-Cp})TiCl(III)^+$ zugeordnet. Am Ende der Reduktion mit Natrium und Magnesium läßt sich ein Signal mit einer Hyperfeinaufspaltung (7.5 Gauß) in drei Linien mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 1 und dem g-Wert g=1.993 nachweisen. Dieses Triplett (Abbildung 15) ist identisch mit dem Signal, welches am Ende der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$

mit Natrium, Lithium und Magnesium nachgewiesen wurde. Bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ und $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ bildet sich also am Ende der Reaktion derselbe Titandihydridkomplex aus.

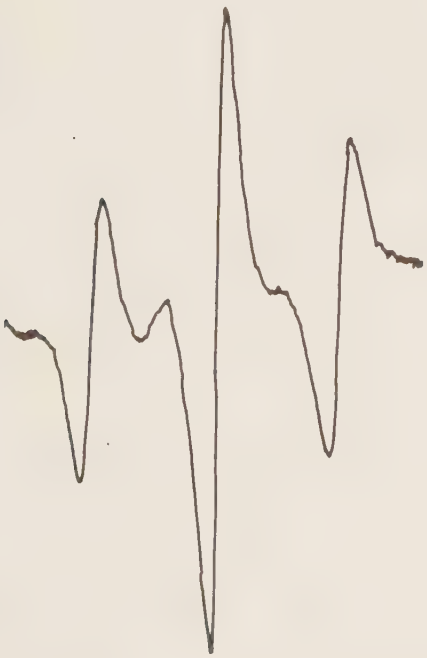


Abbildung 15: ESR-Spektrum der Reaktionsmischung von $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ mit Mg (1 : 2) in THF unter Stickstoff bei 22^0 C und 1 atm. nach 24 Stdn.

b) $(\pi\text{-Cp})_2TiCl$, $(\pi\text{-Cp})_2Ti$

Neuere Untersuchungen der Äthylenniederdruckpolymerisation mit homogenen ZIEGLER-Katalysatoren[$(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in Verbindung mit Aluminiumalkylen] zeigen, daß die katalytische Aktivität durch einen Komplex mit Ti (IV) hervorgerufen wird. Die bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit metallorganischen Verbindungen einhergehende Reduktion von Ti(IV) zu Ti(III) führt deshalb zu einem Verlust der katalytischen Aktivität [38]. Da bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Alkalimetallen eine weitgehende Reduktion des Ti(IV) anzunehmen ist, ist zweifelhaft, ob bei der Stickstoffixierung ein ähnlicher Mechanismus mit Ti(IV) als aktiver Spezies vorliegt.

Es wurden deshalb die beiden isolierbaren Reduktionsprodukte von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$, $[(\pi\text{-Cp})_2TiCl]_2$ mit dreiwertigem Titan und $[(\pi\text{-Cp})_2Ti]_2$ mit zweiwertigem Titan auf ihr Verhalten bei der Reduktion mit fein verteiltem Natrium in THF in Gegenwart von Stickstoff geprüft.

$[(\pi\text{-Cp})_2TiCl]_2$ wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt:

a) $TiCl_3 + 2\ NaCp \xrightarrow{THF} (\pi\text{-Cp})_2TiCl + 2\ NaCl$ [39]

b) $2\ (\pi\text{-Cp})_2TiCl_2 + Zn \longrightarrow 2\ (\pi\text{-Cp})_2TiCl + ZnCl_2$ [21]

In beiden Reaktionslösungen bildet sich das grüne $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$-Kation. Bei b) wurde aus der grünen Lösung nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Sublimation ein gelbbraunes Produkt isoliert, dessen Chlorgehalt der Verbindung $(\pi\text{-Cp})_2TiCl$ entsprach. Dieses

gelbe Produkt löste sich in THF nicht mehr mit grüner Farbe auf. Stattdessen färbte sich die gelbe Lösung nach einigen Tagen tiefviolett. Während $[(\pi\text{-Cp})_2\,TiCl]_2$ in fester Form dimer vorliegt, existiert in Lösung offensichtlich eine Hydratisomerie, ähnlich wie beim Ti(III)-Ion in wässriger Lösung [40]. Alle THF-Lösungen zeigen im ESR-Spektrum dasselbe Signal bei g = 1.979, welches dem Titanocenkation, $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$, entspricht [17) 22)]. Versetzt man die Lösungen von $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$ in THF mit fein verteiltem Natrium, so bildet sich nach einigen Stunden eine tiefschwarze Suspension. Stickstoff wird absorbiert und zu Ammoniak reduziert (51 Mol% NH_3/Mol Ti).

Titanocen, $[(\pi\text{-Cp})_2Ti]_2$, wurde durch Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit 2 Mol Natrium-Naphthalid in THF dargestellt [23]. Versetzt man die dunkelgrüne Lösung von Titanocen in THF mit fein verteiltem Natrium, so treten die gleichen Erscheinungen auf wie bei Verwendung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ oder $(\pi\text{-Cp})_2Ti^+$.
Diese Untersuchungen zeigen, daß im Gegensatz zur Äthylenpolymerisation für die Stickstoffixierung ein völlig anderer Reaktionsmechanismus zu diskutieren ist.

c) $(Acac)_2TiCl_2$

Ähnlich wie $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ läßt sich der Acetylacetonatkomplex, $(acac)_2TiCl_2$, durch Metalle in THF reduzieren. Es treten auch hierbei dunkle Suspensionen auf. Das ESR-Spektrum zeigt komplizierte Signale. Der Metallverbrauch bei der Reduktion mit Natrium

beträgt 2.9 Atomäquivalente Natrium pro Mol Titan. Eine Reduktion in niedere Titanoxydationsstufen ist damit erwiesen. Es ist jedoch erstaunlich, daß bei der Reduktion kein Stickstoff absorbiert und reduziert wird. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte ließ sich kein Ammoniak nachweisen. Für dieses Verhalten wird der Acetylacetonyl-ligand verantwortlich gemacht.

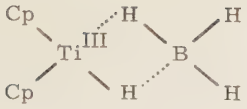
d) $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$

Nach M. E. VOL' PIN [8] wird bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit magnesiumorganischen Verbindungen Stickstoff unter Normalbedingungen zu Ammoniak reduziert. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß eine Stickstoffixierung auch auftritt, wenn man anstelle der metallorganischen Verbindungen die ihnen zugrunde liegenden freien Metalle als Reaktionskomponenten verwendet. Dies, sowie die Tatsache, daß auch bei Verwendung von niederwertigen Titankomplexen Stickstoffixierung auftritt, führte zu der Vermutung, daß das gemeinsame Prinzip aller stickstoffixierenden Reaktionen eine Reduktion des Übergangmetalles in niedrige Oxydationsstufen ist. Es wurde deshalb untersucht, ob bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallhydridkomplexen wie Lithiumaluminiumhydrid oder Lithiumborhydrid ebenfalls Stickstoff reduziert wird.

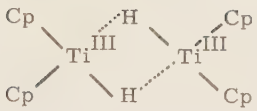
Die Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Lithiumborhydrid in Äther führt nach H. NÖTH und R. HARTWIMMER [41] zu einem violetten, luftempfindlichen Komplex der Zusammensetzung $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$:

$$(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow 2\ LiCl + (\pi\text{-Cp})_2TiBH_4 + 1/2H_2 + 1/2\ B_2H_6$$

Für das Dicyclopentadienyl-titan(III)-boranat, $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$ (4), wird folgende Struktur vorgeschlagen:



(4)



(2)

Demnach ist die Boranatgruppe BH_4^- an Ti(III) über eine doppelte Wasserstoffanionenbrücke (Ti-H-B-Dreizentrenbindung) gebunden. Die Formulierung des Komplexes mit zwei Hydridbrücken ähnelt der Formulierung des von H. BRINTZINGER [17] angenommenen Titandihydridkomplexes (2). Im Gegensatz zu (2) tritt im ESR-Spektrum von (4) nur ein Singulett mit $g = 2.002$ auf [22]. Da nach H. BRINTZINGER [18] der Komplex (2) Stickstoff einlagern soll, war es interessant, das Verhalten des (isolierbaren) Titanborhydridkomplexes (4) gegenüber Stickstoff zu prüfen.

Es wurde gefunden, daß die violette Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$ in Äther weder bei 1 atm. noch bei 120 atm. mit molekularem Stickstoff reagiert.

Bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Lithiumaluminiumhydrid bei -75° C wird eine paramagnetische, außerordentlich luftempfindliche violette Lösung gebildet. Da sich keine der Struktur (4) entsprechende Verbindung isolieren ließ, wurde während der Reaktion Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet. Auch der vermutlich bei dieser Reaktion gebildete Komplex $(\pi\text{-Cp})_2TiAlH_4$ nimmt weder unter Normalbedingungen noch bei 120 atm. Stickstoff auf.

Die Tatsache, daß bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Lithiumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid kein Stickstoff reduziert wird,

läßt sich so deuten, daß die Reduktion des Titans auf der dreiwertigen Stufe stehen bleibt.

Setzt man nämlich $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$ (4) mit fein verteiltem Natrium in THF unter Stickstoff um, so färbt sich die violette Lösung allmählich dunkel. Gleichzeitig nimmt der Paramagnetismus der Lösung ab. Am Ende der Reaktion liegt eine schwarze Suspension vor, nach deren Hydrolyse 46 Mol% NH_3/Mol Ti nachweisbar waren. Der Metallverbrauch bei der Reaktion mit kompaktem Natrium betrug 2.75 Mol Natrium pro Mol Titan.

e) $(\pi\text{-Cp})_2ZrCl_2$

Die farblose Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2ZrCl_2$ in THF reagiert mit fein verteiltem Natrium spontan unter Rotfärbung. Im Verlauf der Reduktion vertieft sich die Farbe nach dunkelviolett und am Ende der Reaktion (24 Stdn.) liegt eine schwarze Suspension vor. Führt man die Reduktion unter Stickstoff durch, so läßt sich auch bei Verwendung von $(\pi\text{-Cp})_2ZrCl_2$ anstelle von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ Ammoniak nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte nachweisen. Die Ausbeuten sind jedoch wesentlich geringer, wie Tabelle 8 zeigt:

Komplex	Metall	Molverhältnis Komplex/Metall	Reaktionszeit (Stdn.)	Mol% NH_3/ Mol Komplex
Cp_2TiCl_2	Na	1 : 4	18	57
Cp_2ZrCl_2	Na	1 : 4	24	6.5
Cp_2TiCl_2	Li	Überschuß an Li	34	75
Cp_2ZrCl_2	Li	Überschuß an Li	14	11.5

Tabelle 8: Mol% NH_3/Mol Übergangsmetallkomplex bei der Reduktion in THF bei 22° C und 1 atm. unter Stickstoff

Ähnlich wie $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ wirkt auch $(\pi\text{-Cp})_2ZrCl_2$ als "Promotor" der Natriumhydridbildung. Innerhalb von 72 Stdn. nimmt die Lösung von 1 mMol $(\pi\text{-Cp})_2ZrCl_2$ in THF und 8 mMol fein verteiltem Natrium 2.9 mAtomäquivalente Wasserstoff bei 22^0 C und 730 Torr auf.

Abbildung 16 und 17 zeigen zwei ESR-Signale, die bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2ZrCl_2$ mit fein verteiltem Natrium (1 : 4) in THF nachgewiesen wurden. Zunächst bildet sich ein Dublett, welches durch die Wechselwirkung eines freien Zirkoniumelektrons mit einem Kern mit I = 1/2 zustande kommt (Abbildung 16). Dieses Signal wird einem Zirkoniummonohydridkomplex zugeordnet. Der Komplex verschwin-

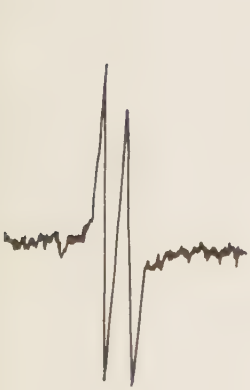


Abbildung 16:

Abbildung 17 :

ESR-Spektren bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2ZrCl_2$ mit fein verteiltem Natrium (1 : 4) in THF bei 22^o C und 1 atm. N_2

det im Verlauf der Reaktion und es tritt ein symmetrisches Siebenlinien-Spektrum (Septett) auf, dessen Abstände der einzelnen Linien unterschiedlich sind (Abbildung 17). Dieses Signal konnte bisher nicht analysiert werden.

Der g-Wert des Dubletts beträgt $g = 1.986^5$, der g-Wert des Multipletts $g = 1.991^5$.

II. MECHANISMUS DER STICKSTOFFIXIERUNG

1) Untersuchung des Reaktionsablaufes

Die Verwendung von Metallen anstelle der sich von ihnen ableitenden organometallischen Verbindungen als Reduktionsmittel von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ ergab einige Vorteile bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Stickstoffixierung. Durch die Wahl eines bestimmten Metalles läßt sich jede gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit erhalten. Fernerhin läßt sich der Verbrauch an Metall während bestimmter Reaktionsstadien durch Abbrechen der Reaktion und "Zurückwiegen" der in kompakter Form eingesetzten Metalle bequem bestimmen. Zur Klärung des Mechanismus der Stickstoffixierung sind folgende Beobachtungen von Bedeutung:

a) Abbildung 18 zeigt die Abhängigkeit der Ammoniakausbeute vom Molverhältnis Natrium/$(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$:

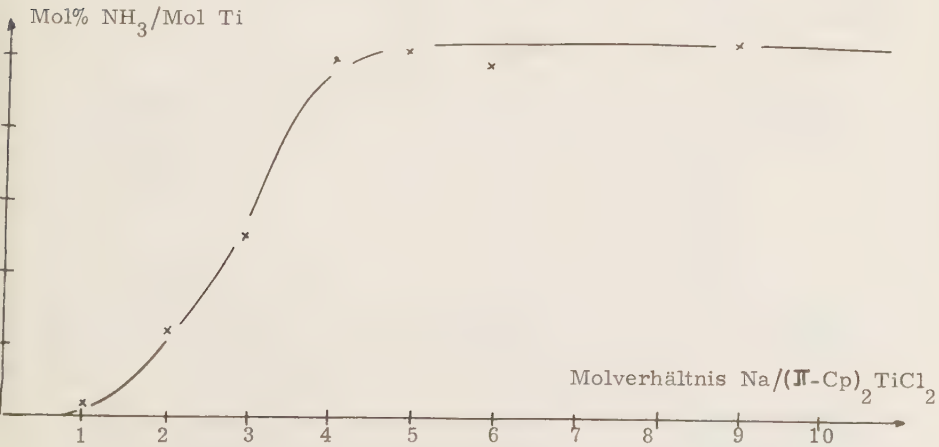


Abbildung 18: Abhängigkeit der NH_3-Ausbeute vom Molverhältnis Na/$(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (Na als 50%ige Dispersion in Paraffin), 22 ^{0}C, 1 atm. N_2

Wie aus der Abbildung hervorgeht, erreicht die Ammoniakausbeute ab dem Molverhältnis 4 : 1 einen konstant bleibenden Optimalwert. Bei Metallüberschuß ist die Menge an reduziertem Stickstoff stets proportional der Titankonzentration.

b) In Tabelle 9 wird die Menge an verbrauchtem Metall bei der Reduktion unter Argon und unter Stickstoff verglichen. Wie schon erwähnt, erweist sich der Metallverbrauch als unabhängig davon, ob Stickstoff reduziert wird oder nicht. Insbesondere das Ergebnis der Untersuchungen mit Lanthan als Reduktionsmittel zeigt, daß trotz unterschiedlicher Ammoniakmengen der Metallverbrauch gleich ist.

Metall	Lösungsmittel	Reaktionszeit (Stdn.)	Medium	Metallverbrauch Mol	Metallverbrauch Val	Mol% NH_3
Li	THF	16 1/2	Ar	3.82	3.82	-
Li	THF	16 1/2	N_2	3.82	3.82	50
Na	THF	24	Ar	3.75	3.75	-
Na	THF	24	N_2	3.70	3.70	55
Na	DME	48	N_2	3.62	3.62	37
Mg	THF	48	Ar	1.65	3.30	-
Mg	THF	120	N_2	1.72	3.44	46
Ce	THF	48	Ar	1.30	3.90	-
Ce	THF	48	N_2	1.25	3.75	49
La	THF	22	N_2	1.28	3.84	10
La	THF	72	N_2	1.28	3.84	27.5

Tabelle 9 : Verbrauch an Grammäquivalenten Metall pro Mol Ti bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ bei 22° C und 1 atm. unter Argon und Stickstoff

c) Abbildung 19 zeigt schematisch die Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit bei der langsamen Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit kompaktem Natrium in THF. Die Stickstoffaufnahme setzt erst nach einer längeren Induktionsperiode ein, während der $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ jedoch bereits reduziert wurde, wie die Farbänderung anzeigt. Die Stickstoffaufnahme beginnt, wenn 1 Grammäquivalent Metall verbraucht wurde.

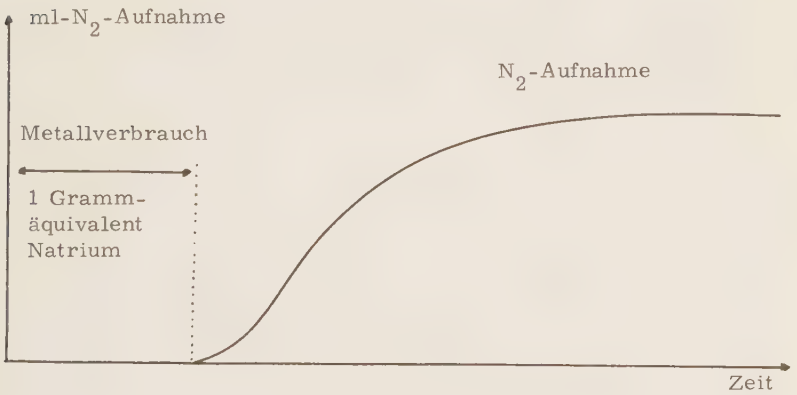


Abbildung 19: Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium in THF bei 22° C und 1 atm. (schematisch)

d) Tabelle 10 zeigt die nach verschiedener Reaktionszeit bestimmte Menge an verbrauchtem Metall sowie die gefundene Menge Ammoniak. Dem Charakter einer heterogenen Reaktion entsprechend weisen die Werte keine kinetische Gesetzmäßigkeit auf.

verbrauchte Metallmenge (Cer) Val/Mol Ti	Mol% NH_3/ Mol Ti	Reaktionszeit (Stdn.)
1.0	0	2
1.2	2	2 1/2
1.6	15	7
2.2	29	5
2.9	51	48
3.0	38	22
3.75	49	48

Tabelle 10 : Zusammenhang zwischen Reaktionszeit, Cerverbrauch und Ammoniakausbeute bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Cer in THF bei 22° C und 1 atm. N_2

e) Wird die Reduktion zunächst in einer "inerten" Argonatmosphäre durchgeführt, so nimmt anschließend die Fähigkeit der reduzierten Systeme, Stickstoff zu fixieren mit der Reaktionszeit ab. Die Ammoniakausbeute ist um so geringer, je länger unter Argon reduziert wurde. Die stickstoffixierende Komponente ist demnach ein Intermediärprodukt der Reaktion. Dies zeigt Tabelle 11 :

2 Stdn.	Argon	46 Stdn.	Stickstoff	46.5 Mol% NH_3/Mol Ti
5 "	Argon	46 "	Stickstoff	28.9 "
8 "	Argon	46 "	Stickstoff	11.1 "
44 "	Argon	72 "	Stickstoff	5.9 "

Tabelle 11 : Stickstoffixierung in Abhängigkeit der Reaktion im Inertgas. $5 \cdot 10^{-2}$-molare Lösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in THF, 50 %ige Natriumdispersion in Paraffin (1 : 4), 22^0 C und 1 atm.

2) Diskussion

In Kapitel C) I. 5) wurde gezeigt, daß die Stickstoffixierung unabhängig von den Liganden am Titankomplex und unabhängig von der Titanoxydationsstufe ist. Dies legte zunächst die Vermutung nahe, daß die Stickstoffixierung auf eine durch reduziertes Titan katalysierte Alkalimetall-Nitrid-Bildung beruht. Ein solcher Mechanismus wurde für die Natrium-Hydrid-Bildung mit reduziertem Titan als "Promotor" in C) I. 3) vorgeschlagen. Außerdem bildet Lithium bereits bei Zimmertemperatur und Normaldruck Li_3N, dessen Hydrolyse Ammoniak liefert [42]. Ferner sind gemischte Nitride, Li_5TiN_3, bekannt [43].

Gegen die Annahme, daß die Stickstoffixierung auf einer Nitridbildung der reduzierenden Metalle beruht, spricht sowohl Ergebnis a), welches zeigt, daß die gefundene Ammoniakmenge proportional der Titankonzentration, dagegen unabhängig von einem Metallüberschuß ist, als auch Ergebnis b), welches zeigt, daß der Metallverbrauch in Gegenwart von Stickstoff nicht höher liegt. Wenn sich Nitride der reduzierenden Metalle (Li_3N, Mg_3N_2) bilden würden, so müßte der Metallverbrauch bei der Reduktion unter Stickstoff höher sein als unter Argon.

Dagegen geht aus dem Ergebnis a) hervor, daß die stickstoffbindende Komponente Titan ist, da ab dem Verhältnis Ti : Na = 1 : 4 auch bei einem Überschuß von Natrium bei gleichbleibender Titankonzentration die gefundene Ammoniakmenge konstant bleibt. Da nach Ergebnis b) kein zusätzlicher Verbrauch an Reduktionsmittel notwendig ist, wenn

Stickstoff reduziert wird, muß das Titan auch als die stickstoff-reduzierende Komponente des Systems angesehen werden.

Es wäre nämlich auch denkbar, daß das Titan mit Stickstoff einen Komplex bildet, dessen aktivierter Stickstoff wegen der Polarisierung der Stickstoffmolekel leicht durch "solvatisierte Elektronen" der Alkalimetalle reduziert wird :

$$Ti_{red} + N_2 \longrightarrow Ti_{red} \leftarrow N \equiv N \xrightarrow{6\ e^-} Ti_{red} + 2\ N^{3-}$$

Tatsächlich läßt sich im Komplex $[(NH_3)_5Ru(II)N_2]\ Cl_2$ der Stickstoff durch Natriumborhydrid zu Ammoniak reduzieren [44]. Ergebnis b) schließt einen solchen Mechanismus aus, da der Verbrauch an Reduktionsmittel unabhängig davon ist, ob Stickstoff reduziert wird oder nicht.

Zur Überführung des Stickstoffs in Ammoniak mit der Oxydationsstufe -3 sind drei Redoxäquivalente notwendig:

$$1/2\ N_2 + 3\ e^- \longrightarrow N^{3-}$$

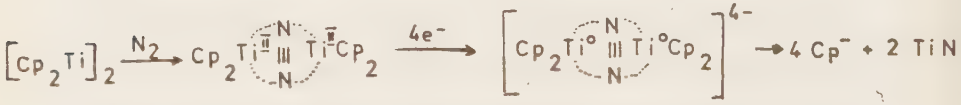
Gleichzeitig muß die hohe Dissoziationsenthalpie der Stickstoffmolekel von 225 kcal/Mol aufgebracht werden. Da die Bindung und Reduktion des Stickstoffs am Titanzentrum erfolgt, muß Titan entweder in einer niedrigen Oxydationsstufe (Ti(I), Ti(O), Ti(-I)) vorliegen, oder höherwertiges Titan (Ti(III), Ti(II)) muß von elektronenreichen Liganden (Hydridanionen) umgeben sein. So enthält beispielsweise ein hypothetischer Komplex der Struktur (π-Cp)Ti(II)H drei Redoxäquivalente, wenn bei der Stickstoffreduktion molekularer Wasserstoff abgespalten wird [Ti(II) $\longrightarrow$ Ti(IV), $H^- \longrightarrow 1/2\ H_2$] und vier Redoxäquivalente, wenn Was-

serstoff auf den Stickstoff übertragen wird [Ti(II) ⟶ Ti(IV) , H^- ⟶ H^+]. Da bei der Stickstoffixierung keine Wasserstoffentwicklung beobachtbar ist und da Ammoniak nach Untersuchungen von G. N. NECHIPORENKO und Mitarb. im System $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$/EtMgBr/Äther nur Hydrolysewasserstoff enthält [15], wird angenommen, daß keine Elektronen von Liganden, sondern nur Elektronen des Titans Stickstoff reduzieren.

Aus Abbildung 2 geht hervor, daß bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ quantitativ $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$ gebildet wird. Für diese Reduktion ist 1 Grammäquivalent Reduktionsmittel erforderlich. Nach Ergebnis c) beginnt die Stickstoffaufnahme, wenn ebenfalls 1 Grammäquivalent Reduktionsmittel verbraucht wurde. Die stickstoffixierende Komponente wird also durch unmittelbare Reduktion des $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$-Kations gebildet. So werden nach Tabelle 10 (Spalte 3) nach einem Metallverbrauch von 0.6 Grammäquivalent bei der Reduktion von 1 Mol $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$ bereits 15 Mol% NH_3/Mol Ti gebildet. Auf der anderen Seite zeigt das Ergebnis e), daß die Konzentration der stickstoffixierenden Komponente im Verlauf der Reaktion wieder abnimmt.

Als unmittelbares Reduktionsprodukt des Titanocenkations, $(\pi\text{-Cp})_2Ti^+$, sollte Titanocen, $[(\pi\text{-Cp})_2Ti]_2$, auftreten. Es wurde bereits erwähnt, daß Titanocen durch Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit 2 Mol Natrium-Naphthalid in THF zugänglich ist [23]. Da das dimere Titanocen pro Titan nur zwei Elektronen abgeben kann [Ti(II) ⟶ Ti(IV)], kann es nicht als stickstoffreduzierende Komponente angesehen werden. Ein Mechanismus, der sowohl die Tatsache erklären kann, daß bei der

unmittelbaren Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$ ein Komplex gebildet wird, der Stickstoff absorbiert, als auch der Möglichkeit Rechnung trägt, daß die Reduktion des Titanocenkations quantitativ zu Titanocen führt, wäre folgender: Titanocen kann zwar Stickstoff nicht reduzieren, vermag aber mit molekularem Stickstoff einen Komplex zu bilden. Die Reduktion dieses Komplexes zu Ti(O) könnte dann unter Spaltung der Stickstoff-Dreifachbindung zur Reduktion des Stickstoffs durch Titan führen:



Dieser Mechanismus würde auch die aus Ergebnis e) folgende Tatsache erklären können, daß die stickstoffixierende Komponente nur ein Intermediärprodukt der Reaktion ist. Es ließen sich jedoch keine Anhaltspunkte dafür gewinnen, daß Titanocen Stickstoff bindet. Ferner ist für die quantitative Bildung des Titanocens aus dem Titanocenkation 1 Grammäquivalent Reduktionsmittel erforderlich. Bei Verbrauch von nur 0.6 Grammäquivalent Reduktionsmittel pro Mol $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$ sind jedoch bereits 15 Mol% NH_3/Mol Ti nachweisbar (Tabelle 10, Spalte 3).

Nach Abbildung 2 gibt sich die Reduktion des $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$-Kations durch die Abnahme des Paramagnetismus der Lösung zu erkennen. Da weiterhin im ESR-Spektrum kein neues Signal auftritt, ist anzunehmen, daß die stickstoffixierende Komponente diamagnetisch ist. Deshalb kann ein (paramagnetischer) Ti(I)-Komplex als stickstoffixierende Komponente ebenfalls ausgeschlossen werden.

Aus diesen Betrachtungen ist zu folgern, daß bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2Ti(III)^+$ unmittelbar ein (diamagnetischer) Titan-(0)-Komplex

als stickstoffixierende Komponente gebildet wird. Offensichtlich handelt es sich bei diesem Ti(0)-Komplex um eine außerordentlich reaktive Spezies, die sowohl Stickstoff bindet und reduziert, Wasserstoff absorbiert und Ätherspaltung ermöglicht. Eine Erklärung für die Beobachtung, daß die Konzentration der stickstoffixierenden Komponente mit der Reaktionszeit abnimmt, läßt sich durch Umordnung der inneren Koordinationssphäre am Titanatom oder durch "Alterungserscheinungen" als Folge der starken Reaktivität des Komplexes erklären. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein binuklearer Komplex mit einem Stickstoffmolekül als Brückenligand aus. Ein derartiger Stickstoff-Brücken-Komplex mit Ruthenium als Zentralatom wurde von H. TAUBE und Mitarb. [45] neuerdings nachgewiesen: $[(NH_3)_5 Ru N_2 Ru(NH_3)_5]^{4+}$.

Eine Spaltung der Stickstoff-Dreifachbindung unter Bildung eines Titan-Nitrid-Komplexes ist begünstigt durch die hohe Bindungsenthalpie von Ti-N-Bindungen (-80 kcal/Mol) [16) 46)].

$$2\ Cp_2TiCl_2 \xrightarrow[-4\,Cl^-]{8\,e^-} 2\,[\,Cp_2Ti(0)\,]^{2-} \xrightarrow{N_2} [\,Cp_2Ti(0)\leftarrow N\equiv N\rightarrow (0)TiCp_2\,]^{4-}$$

$$\longrightarrow 2\,[TiN] + 4\ Cp^-$$

Bei einer Titannitridbildung nimmt die Konzentration an niederwertigem Titan ab. Dies läßt sich qualitativ dadurch zeigen, daß die bei der Hydrolyse gebildete Wasserstoffmenge geringer ist, wenn die Reaktion unter Stickstoff durchgeführt wird anstatt unter Argon. Die Struktur der gebildeten Titannitridverbindung ist unbekannt, da deren Isolierung nicht gelang. Im Gegensatz zu makromolekularem $[TiN]_x$ liegt eine leicht hydrolysierbare Verbindung vor.

Gemäß der Formulierung eines Ti(0)-Komplexes als stickstoff-fixierender Komponente, müssen den am Ende der Reaktion auftretenden ESR-Signalen Titankomplexe mit negativer Oxydationsstufe, Ti(-I), zugeordnet werden. Komplexe des Titans und anderer Übergangsmetalle mit negativen Oxydationsstufen der Metalle sind isoliert und beschrieben worden [47, 48]. Es wird vermutet, daß die am Schluß der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium, Lithium und Magnesium auftretenden Titanwasserstoffkomplexe in keinem Zusammenhang mit dem Mechanismus der Stickstoffixierung stehen. Ihre Bildung wird dagegen als ein von der Stickstoffixierung unabhängiges Phänomen der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Metallen angesehen.

Das gemeinsame Prinzip der Stickstoffixierung bei der Reduktion verschiedener Cyclopentadienylkomplexe des Titans verdeutlicht die schematische Abbildung 20 (bei unterbrochenen Linien tritt keine, bei durchgezogenen Linien tritt Stickstoffixierung auf) :

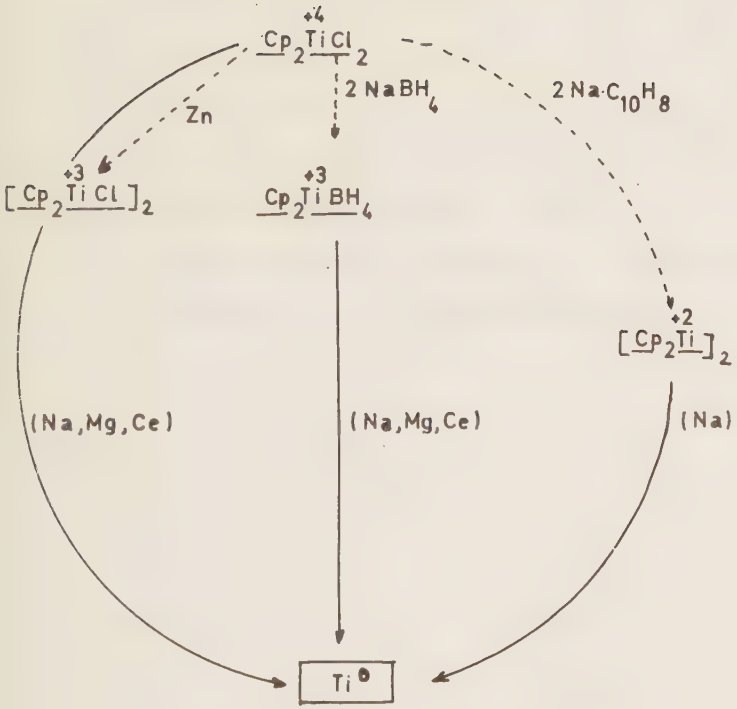
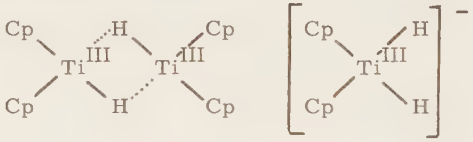


Abbildung 2O: Schema der Reduktion von Dicyclopentadienyltitankomplexen unterschiedlicher Wertigkeitsstufen mit elektropositiven Metallen in THF

3) Mechanismus der Stickstoffixierung nach H. BRINTZINGER

Der Mechanismus der Stickstoffixierung nach H. BRINTZINGER [18] bei der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Äthylmagnesiumbromid (1:10) in THF aufgrund ESR-spektroskopischer Untersuchungen wurde bereits in Abschnitt B) erläutert. Zusammenfassend besagt er: In den reduzierten Lösungen tritt im ESR-Spektrum ein Triplett auf, welches durch einen Komplex mit Titan-Wasserstoff-Bindungen hervorgerufen werden soll:



(2) alte Formulierung [17]

(3) neue Formulierung [19]

Dieses Titan(III)-dihydrid soll Stickstoff in einer "insertion-reaction" unter gleichzeitigem Hydridtransfer einlagern und reduzieren. Die Komplexe (2) bzw. (3) wurden nicht isoliert. Ebenso wird ihre Konzentration in der Reaktionsmischung nicht angegeben.

Wie in Kapitel C) I. gezeigt wurde, ließ sich bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit elektropositiven Metallen (Li, Na, Mg) in THF dasselbe Triplett nachweisen. Gleichzeitig trat eine Stickstoffreduktion zu Ammoniak auf. Dies ist nicht überraschend, da die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Grignardverbindungen als ein Spezialfall der allgemeinen Reduktion mit Metallen angesehen werden kann. Der

Mechanismus der Stickstoffixierung sollte in beiden Reaktionen der gleiche sein. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen dagegen, daß sowohl der Mechanismus der Stickstoffixierung nach H. BRINTZINGER als auch die Formulierung der Komplexe (2) bzw. (3) angezweifelt werden muß.

Folgende Kriterien sprechen gegen die Annahme, daß die Komplexe (2) bzw. (3) Stickstoff fixieren und reduzieren:

a) Bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium in THF unter Stickstoff wurden 57 Mol% NH_3/Mol Ti nachgewiesen. Die Konzentration des stickstoffixierenden Komplexes sollte demnach unter Argon ebenfalls mindestens 57 Mol%/Mol Ti betragen. Tatsächlich beträgt die Intensität des Tripletts nur 10 % , entsprechend einer Konzentration von 0.1 Mol/Mol Ti. Diese Diskrepanz ließe sich nur durch eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der stickstoffixierenden Komponente in Gegenwart von Stickstoff verstehen.

b) Das Triplett tritt sowohl unter Stickstoff als auch unter Wasserstoff mit derselben Intensität auf. Wenn die dem Triplett zugrunde liegende Komponente Stickstoff fixieren soll, so sollte die Triplettintensität unter Stickstoff geringer oder gleich Null sein.

c) Führt man die Reduktion zunächst unter Argon aus, so tritt das Triplett mit einer Intensität von etwa 10% auf. Rührt man anschließend die Suspension 24 Stdn. unter Stickstoff, so ändert sich die Triplettintensität nicht.

d) Das Triplett erscheint sowohl unter Argon, Wasserstoff und Stickstoff erst am Ende der Reaktion. In dieser Zeit ist die Stickstoffaufnahme bereits beendet.

e) Führt man die Reaktion ohne Lösungsmittel aus, so wird nach C) I. 2) auch hierbei Stickstoff reduziert, obwohl die Bildung der Komplexe (2) bzw. (3) ausgeschlossen werden kann.

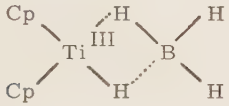
f) Eine Stickstoffixierung läßt sich auch in Systemen beobachten, bei denen in Abwesenheit von Stickstoff im ESR-Spektrum kein Triplett auftritt.

Diese Beobachtungen zeigen, daß der dem beobachteten Triplett zugrunde liegende Titandihydridkomplex nicht mit Stickstoff reagiert. Aber auch die Formulierung der Komplexe (2) bzw. (3) mit Ti(III) als Zentralatom läßt sich mit folgenden Betrachtungen und Beobachtungen nicht vereinbaren:

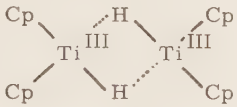
a) Bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Natrium werden 3.7 Moläquivalente Natrium pro Mol Titan verbraucht. Wenn man annimmt, daß Titan in der dreiwertigen Stufe verbleibt, so kann der hohe Metallverbrauch nur dadurch erklärt werden, daß elektronenenthaltende Liganden (Hydridanionen) am Ti(III)-Zentrum gebildet werden. In diesem Falle sollte aber der Paramagnetismus der Lösung konstant bleiben. Nach Abbildung 2 nimmt jedoch die Radikalkonzentration bis auf 0.5 % ab. Dies entspricht dem Übergang in einen diamagnetischen Titankomplex. Dies zeigt, daß die Reduktion nicht auf der Stufe des dreiwertigen Titans stehen bleibt.

b) Titanocen, $[(\pi\text{-Cp})_2Ti]_2$, reagiert mit fein verteiltem Natrium unter gleichzeitiger Stickstoffixierung. Es ist nicht anzunehmen, daß Titanocen in Gegenwart von "solvatisierten Elektronen" des Natriums in THF zu Komplexen des dreiwertigen Titans oxydiert werden kann.

c) Analog zu Titanocen reagiert auch das Titanocenkation mit Natrium unter Stickstoffixierung. Eine Reduktion ist mit Sicherheit anzunehmen. Es ist deshalb fraglich, ob Komplexe des dreiwertigen Titans in Gegenwart von fein verteiltem Natrium überhaupt existieren können. Tatsächlich konnte gezeigt werden, daß der Titanborhydridkomplex (4), der eine ähnliche Struktur wie (2) aufweist,



(4)



(2)

außerordentlich schnell mit Natrium unter Stickstoffixierung reagiert.

d) Sowohl bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ als auch bei der Reduktion von $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ mit Natrium wird am Ende der Reaktion im ESR-Spektrum ein Triplett nachgewiesen. Die dem Triplett zugrunde liegende Titanwasserstoffverbindung hat also in beiden Fällen die gleiche Struktur. Aus $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ ist die Bildung der Komplexe (2) bzw. (3) wegen des Mangels an Cyclopentadienylliganden nicht möglich.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Formulierung der Komplexe (2) bzw. (3) anzuzweifeln ist.

4) Andere Vorschläge für den Mechanismus der Stickstoffixierung

a) Mechanismus der Stickstoffixierung des VOL'PINschen Systems nach G. N. NECHIPORENKO

Der Mechanismus der Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Äthylmagnesiumbromid in Äther wurde von G. N. NECHIPORENKO und Mitarb. untersucht [15]. Während M.E. VOL'PIN [7] annahm, daß Ammoniak durch Addition von Wasserstoff der Reaktionsteilnehmer oder des Lösungsmittels an Stickstoff, der durch Komplexbildung an das Übergangsmetall aktiviert ist, gebildet wird, legten die Untersuchungen G. N. NECHIPORENKOs nahe, daß die Bildung des Ammoniaks eine Folge der Hydrolyse eines während der Reaktion gebildeten Nitrids ist. Es wird vermutet, daß molekularer Stickstoff mit "in statu nascendi" gebildetem Metall (Magnesium oder Titan) reagiert.
Die an den in dieser Arbeit beschriebenen Systemen durchgeführten Untersuchungen führten zu gleichen Ergebnissen. Ergänzend konnte bewiesen werden, daß die Nitridbildung nicht durch die reduzierenden Metalle, sondern durch Ti(0) erfolgt.

b) Mechanismus der Stickstoffixierung des VOL'PINschen Systems aufgrund kinetischer Untersuchungen

Die Kinetik der Reaktion von molekularem Stickstoff mit $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ und Äthylmagnesiumbromid (1 : 16.5) in Äther wurde 1967 von R. MASKILL und J.M. PRATT untersucht [16]. Die Untersuchungen führen auch hier zu der Annahme, daß die Stickstoffixierung durch Nitrid-

Bildung an einem dimeren Ti(0)-Komplex erfolgt:

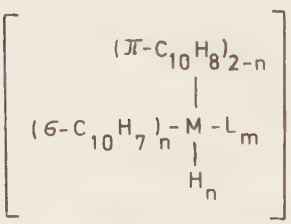
$$2\,[Ti(0)(C_5H_6)_2] \rightleftharpoons Ti(0)_2(C_5H_6)_4 \xrightarrow{N_2} [(C_5H_6)_2TiN]_{1 \text{ oder } 2}$$

Die Formulierung der Titan(0) - Komplexe als π-Komplexe mit Cyclopentadien, C_5H_6, als Liganden muß jedoch angezweifelt werden. Insbesondere im System $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2/Na/THF$ ist die Bildung von Cyclopentadien aus Cyclopentadienylliganden unwahrscheinlich, da umgekehrt Cyclopentadien mit Natrium NaCp bildet.

c) Mechanismus der Stickstoffixierung nach G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ

1967 wurde von G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ die Reduktion von Übergangsmetallchloriden mit Lithium-Naphthalid beschrieben [25, 36]. Bei diesen Reaktionen wurde ebenfalls die Bildung von Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindungen, sowie Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak beobachtet. Für den Mechanismus dieser Reaktionen soll Naphthalin, welches mit Lithium einen reaktiven Radikalkomplex bildet, eine entscheidende Rolle spielen. Aufgrund ESR-spektroskopischer Untersuchungen wird die Reduktion in niedrige Oxydationsstufen der Übergangsmetalle, sowie die Bildung von Bis-Aromaten-Komplexen nachgewiesen. Die Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindungen sollen durch Hydridtransfer aus Naphthalinmolekülen unter gleichzeitiger Ausbildung von Kohlenstoff-Metall-σ- Bindungen zustande kommen.

Folgende Komplexe werden formuliert:



M = V, Cr, Ni

(x = Zahl der negativen Ladung des Komplexes, abhängig von dem Überschuß an LiNp, n=1 oder 2, L = Lösungsmittel, m = Zahl der Lösungsmittelliganden)

Je nach Überschuß des Reduktionsmittels Lithium-Naphthalid, LiNp, können diese Komplexe Elektronen "speichern". Diese gespeicherten Elektronen werden für die Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak verantwortlich gemacht. Über die Art der Bindung des Stickstoffs in den Komplexen wird nicht berichtet.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben dagegen gezeigt, daß die Stickstoffreduktion auch bei Verwendung freier Metalle möglich ist. Wie Tabelle 12 zeigt, übt im System $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$/Na/THF die Gegenwart von Naphthalin lediglich einen reaktionsbeschleunigenden Einfluß aus:

Reaktionsmedium	Molverhältnis (1) : Na	Reaktionszeit (Stdn.)	Mol% NH_3/ Mol Ti
Cp_2TiCl_2/THF/Na	1 : 2	24	14.5
Cp_2TiCl_2/THF/NaNp	1 : 2	4	14.5

Tabelle 12 : Einfluß von Naphthalin (Np) auf die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit fein verteiltem Natrium (1 : 2) in THF bei 22° C, 1 atm.

Die Zugabe von Naphthalin, welches mit Natrium einen Radikalkomplex bildet, hat demnach keinen Einfluß auf den Mechanismus der Stickstoffreduktion. (Diese Untersuchungen waren im Hinblick auf die Darstellung von Titanocen aus $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit NaNp (1 : 2) in THF [23] von Interesse).

Insbesondere die Stickstoffreduktion in dem "anorganischen" System $TiCl_4/Na$ in THF zeigt, daß organische Liganden an Übergangsmetallen, die Gegenwart von aromatischen oder quasiaromatischen Verbindungen und auch Alkyl- bzw. Arylgruppen der Reduktionsmittel (Grignardverbindungen) keinen Einfluß auf die Stickstoffreduktion haben.

III. DER EINFLUSS MOLEKULAREN WASSERSTOFFS AUF DIE STICKSTOFFIXIERUNG

Am Anfang wurden Überlegungen angestellt, bei der Stickstoffreduktion molekularen Wasserstoff einzusetzen, um damit die Voraussetzungen für eine Ammoniaksynthese unter Normalbedingungen aus den Elementen zu erreichen.

Legt man den Mechanismus der Stickstoffixierung nach H. BRINZINGER zugrunde, so wäre eine Ammoniaksynthese unter Normalbedingungen aus den Elementen auf folgendem Weg denkbar:

Es wird versucht, Titandihydridkomplexe der Struktur (2) bzw. (3) durch Einwirkung von molekularem Wasserstoff auf geeignete Titankomplexe darzustellen. Diese reduzieren danach Stickstoff zu Ammoniak. Da, wie bereits diskutiert wurde, der Mechanismus nach H. BRINTZINGER angezweifelt werden muß, ist eine Ammoniaksynthese auf diesem Weg nicht zu erwarten.

Legt man dagegen den in Kapitel C) II. 2) vorgeschlagenen Mechanismus der Stickstoffixierung zugrunde, so sind zwei Möglichkeiten für eine aktive Rolle molekularen Wasserstoffs bei der Stickstoffreduktion zu diskutieren:

a) Es wird versucht, anstelle von Metallen aktivierten Wasserstoff als Reduktionsmittel von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ einzusetzen. Tatsächlich reduziert nach K. CLAUSS und H. BESTIAN [49] Wasserstoff den Komplex $(\pi\text{-Cp})_2Ti(CH_3)_2$ unter Abspaltung von Methan zu Titanocen:

$$(\pi\text{-Cp})_2Ti(CH_3)_2 + H_2 \longrightarrow 1/2\ [(\pi\text{-Cp})_2Ti]_2 + 2\ CH_4$$

Eine weitergehende Reduktion findet jedoch nicht statt. Versuche mit einigen Titankomplexen zeigten, daß das Reduktionspotential des Wasserstoffs zu gering ist, um Ti(IV) zu Ti(0) zu reduzieren.

b) Der Stickstoff des bei der Reaktion von aktivem Ti(0) mit molekularem Stickstoff gebildeten Titan-Nitridkomplexes wird durch Wasserstoff als Ammoniak "abhydriert".

Tatsächlich konnte beim Durchleiten eines Stickstoff/Wasserstoff-Gemisches in den Systemen $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$/Na, Li/THF und $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$/Li/Diglyme bis zu 1.5 Mol% NH_3/Mol Ti nachgewiesen werden. Der Versuch, die Ausbeuten an freiem Ammoniak zu steigern, schlug fehl. Sieht man von der direkten Bildung von Ammoniak ab, so wurde überraschenderweise gefunden, daß die nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte gefundene Ammoniakmenge in Gegenwart von Wasserstoff stark erniedrigt ist. Diese inhibierende Wirkung des Wasserstoffs auf die Stickstoffixierung zeigt Tabelle 13.

System	Molverhältnis Ti/Metall	Reaktionsbedingungen	Mol% NH_3/Mol Ti
(1)/Na	1:2	18 Stdn. N_2	15
(1)/Na	1:2	21 Stdn. H_2, 21 Stdn. N_2	0
(1)/Na	1:4	18 Stdn. N_2	57
(1)/Na	1:4	18 Stdn. H_2, 24 Stdn. N_2	15.5
(1)/Na	1:4	18 Stdn. N_2/H_2 (1:1)	25.5
(1)/Li	Überschuß an Li	2.5 Stdn. N_2	50
(1)/Li		50 Stdn. H_2, 17 h N_2	6
(1)/Li	"	18 Stdn. N_2/H_2 (1:1)	27

Tabelle 13: Inhibierung der Stickstoffixierung durch Wasserstoff, Na als 50 %ige Dispersion in Paraffin, THF, 22°C , 1 atm.

Die inhibierende Wirkung des Wasserstoffs läßt sich je nach den Versuchsbedingungen auf verschiedene Ursachen zurückführen:

a) Bei der Reduktion mit fein verteiltem Natrium besteht die Möglichkeit einer Natriumhydridbildung in Gegenwart von Wasserstoff. Dieser zusätzliche Verbrauch an Reduktionsmittel führt zu einer Abnahme der Konzentration der stickstoffixierenden Komponente und damit zu einer Erniedrigung der Ammoniakausbeute.

b) Bei denjenigen Untersuchungen, wo zunächst unter Wasserstoff reduziert wurde und erst am Ende der Reaktion Stickstoff zugegeben wurde, ist die Ammoniakausbeute deshalb gering, weil die Konzentration der stickstoffixierenden Komponente mit der Reaktionsdauer abnimmt wie in C) II. 1) e) bereits gezeigt wurde.

c) Bei der Reduktion unter Stickstoff/Wasserstoff-Gemischen ist die Ammoniakausbeute um etwa die Hälfte vermindert. Für dieses Verhalten mag der geringere Partialdruck des Stickstoffs eine gewisse Rolle spielen. Entscheidend für die Inhibierung der Stickstoffixierung dürfte jedoch die Tatsache sein, daß Wasserstoff mit Stickstoff um die aktive Ti(0)-Komponente konkurriert. Tatsächlich wurde in C) I. 3) gezeigt, daß die reduzierte Titankomponente Wasserstoff absorbiert. Unter diesem Gesichtspunkt war eine Inhibierung der Stickstoffixierung durch Wasserstoff zu erwarten. Sie ist damit eine zusätzliche Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus der Stickstoffixierung.

IV. ZUR FRAGE DER AMMONIAKSYNTHESE

Es wäre von technischem Interesse, ein System zu finden, welches beim Durchleiten von molekularem Stickstoff und Wasserstoff die Bildung von Ammoniak unter Normalbedingungen katalysiert. Es wurde gezeigt, daß das System $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2/Na/THF$ sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff aktiviert. Eine katalytische Ammoniaksynthese läßt sich jedoch nicht erreichen, weil Wasserstoff und Stickstoff nebeneinander an einer aktiven Titanspezies in Konkurrenz treten. So führt auch der Versuch, den Komplex $[(C_6H_5)_3P]_3CoN_2$ mit Wasserstoff umzusetzen nach A. YAMAMOTO und Mitarb. nicht zur Reduktion, sondern zur Abspaltung des Stickstoffs in folgender Gleichgewichtsreaktion [6]:

$$[(C_6H_5)_3P]_3CoN_2 + H_2 \rightleftharpoons [(C_6H_5)_3P]_3CoH_2 + N_2$$

Nach dem in Kapitel C) II. 2) vorgeschlagenen Mechanismus läßt sich nur gebundener Wasserstoff (Protonen) an Stickstoff unter Ammoniakbildung addieren (Hydrolyse eines Nitrids). Da bei der Hydrolyse der Reaktionsprodukte mit Chlorwasserstoff $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ über die Stufe des Titanocenkations zurückgebildet wird (im System $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2/Mg/THF$ zu 35 %), so wäre eine "katalytische" Ammoniaksynthese nach folgendem Schema möglich:

$$Cp_2TiCl_2 + 4\ Na \longrightarrow (Cp_2Ti^{O})Na_2 + 2\ NaCl$$

$$(Cp_2Ti^{O})Na_2 + 1/2\ N_2 \longrightarrow (Cp_2Ti \cdot N)Na_2$$

$$(Cp_2TiN)Na_2 + 4\ HCl \longrightarrow Cp_2TiCl_2 + NH_3 + 1/2H_2 + 2\ NaCl$$

$$4\ Na + 4\ HCl + 1/2\ N_2 \longrightarrow NH_3 + 1/2\ H_2 + 4\ NaCl$$

Die Stickstoffreduktion beruht demnach auf einer Reduktion durch Metallelektronen und ist deshalb technisch zwecklos. Außerdem geht bei der Hydrolyse mit Chlorwasserstoff ein großer Teil des "Katalysators" $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ irreversibel verloren.

Eine cyclische Umsetzung dieser Art wurde neulich von E. E. van TAMELEN und Mitarb. [50] beschrieben. Bei der Reduktion von Titan-tetraisopropylat mit Natrium-Naphthalid unter Stickstoff in Äther und anschließender Hydrolyse mit Isopropylalkohol wurden bei einem fünfmaligen cyclischen Prozess 340 Mol %NH_3/Mol Ti frei gesetzt. Auch bei diesem Prozess beruht die Ammoniakbildung auf einer Reduktion des Stickstoffs durch Metallelektronen und ist infolgedessen technisch nicht anwendbar.

Erst wenn es gelingt, aktivierten molekularen Wasserstoff als Reduktionsmittel einzusetzen, wäre das Problem der Ammoniaksynthese unter Normalbedingungen aus den Elementen gelöst.

D) EXPERIMENTELLER TEIL

I) Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel (Diäthyläther, THF, Dioxan, DME, THP, Diglyme) müssen sauerstoff- , stickstoff- und wasserfrei sein. Das wird durch Ketyl-Reinigung unter Argon erreicht: Die Lösungsmittel werden zuerst durch Filtrieren über aktives Aluminiumoxyd (Fa. Merck) von Peroxiden befreit. Dann wird durch Kochen mit Natrium der größte Teil des Wassers entfernt. 1 l vorabsolutiertes Lösungsmittel wird dann 6 Stdn. in einer Argonatmosphäre mit 10 g 50 %iger Natriumdispersion in Paraffin rückflußgekocht. Bei Zugabe von 5 g Benzophenon bildet sich eine blauviolette Ketyllösung. Es wird danach unter Argon destilliert.

II) Metalle

Die im Handel erhältlichen Metalle wurden ohne weitere Reinigung als Pulver, Granalien oder in kompakter Form eingesetzt. Anstelle von Natriumstücken wurde mit Vorteil eine 50 %ige Natriumdispersion in Paraffin (Fluka) verwendet. Zur Darstellung von Natrium- und Kalium"pulver" siehe Literaturzitat [34]. Die in Glasampullen unter Vakuum eingeschmolzenen Rubidium- und Caesiumpräparate wurden durch Zertrümmern unter absolutem Xylol geöffnet und anschließend in den Reaktionskolben überführt. Magnesium wurde als Pulver und Granalien, für quantitative Messungen als Magnesiumband eingesetzt.

III) Gase

"Zweiring"-Stickstoff wurde durch Überleiten über einen BTS-Katalysator von Sauerstoff befreit. Argon (reinst), "Zweiring"-Wasserstoff und Deuterium wurden direkt der Vorratsbombe entnommen.

IV) Übergangsmetallkomplexe

1) $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ ist im Handel erhältlich. Das stark verunreinigte Produkt wird zunächst aus Xylol umkristallisiert. Durch Soxhletextraktion in siedendem Chloroform erhält man zentimeterlange rote Nadeln.

2) $(\pi\text{-Cp})_2ZrCl_2$ wurde nach G. WILKINSON und Mitarb. [51] dargestellt.

3) $[(\pi\text{-Cp})_2TiCl]_2$ wurde nach G. NATTA und Mitarb. [39] und G. WILKINSON und Mitarb. [40] dargestellt.

4) $[(\pi\text{-Cp})_2Ti]_2$ wurde nach G. W. WATT und Mitarb. [23] dargestellt.

5) $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$ wurde nach H. NÖTH und R. HARTWIMMER [41] dargestellt.

6) $(Acac)_2TiCl_2$ wurde nach Inorganic synthesis [52] dargestellt.

7) $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ wurde nach R. D. GORSICH [37] dargestellt.

V) Beschreibung der Reduktion

Eine Übersicht über die Reduktion von Titan-(Zirkonium)-Komplexen mit den verschiedenen Metallen in THF unter Stickstoff bei 1 atm. und 22° C gibt Tabelle 14. Im folgenden werden einige typische Reaktionen beschrieben. Die gleiche Versuchsmethodik wurde auch bei Verwendung anderer Metalle, anderer Lösungsmittel und bei Reaktionen unter Argon und Wasserstoff angewendet.

Komplex	Metall	Molverhältnis Komplex/Metall	Reaktionszeit (Stdn.)	ESR-spektr. am Ende d. Reaktion	Mol% NH_3/ Mol Ti (Zr)
Cp_2TiCl_2	Li [a]	Überschuß	2.5	Triplett g=1.993	50
Cp_2TiCl_2	Na [a]	1 : 4	42	komplex	57
Cp_2TiCl_2	Na [b]	1 : 4	18	Triplett g=1.993	56
Cp_2TiCl_2	K [a]	Überschuß	50	Singulett g=1.979	8.5
Cp_2TiCl_2	Rb [a]	Überschuß	18	Singulett g=1.979	29.5
Cp_2TiCl_2	Cs [a]	1 : 4	18	Dublett g=1.989	44
Cp_2TiCl_2	Be [c]	1 : 2	72	Singulett g=1.979	0
Cp_2TiCl_2	Mg [d]	1 : 2	120	Triplett g=1.993	46
Cp_2TiCl_2	Ca [a]	Überschuß	96	komplex	34.5
Cp_2TiCl_2	Al [c]	3 : 4	48	Singulett g= 1.979	0
Cp_2TiCl_2	La [a]	Überschuß	72		46
Cp_2TiCl_2	Ce [a]	Überschuß	40		64
Cp_2TiCl_2	Zn [c]	1 : 1	2	Singulett g= 1.979	0
$CpTiCl_3$	Na [b]	1 : 4	5	Triplett g=1.993	47
$CpTiCl_3$	Mg [d]	1 : 2	24	Triplett g=1.993	45.5
$CpTiCl_3$	Ce [a]	Überschuß	24		35
$TiCl_4$	Na [b]	Überschuß	144	komplex	44
$[Cp_2TiCl]_2$	Na [b]	1 : 3	72		51
$[Cp_2Ti]_2$	Na [b]	1 : 2	24	mind.	30
Cp_2TiBH_4	Na [b]	Überschuß	24	komplex	46
$(acac)_2TiCl_2$	Na [b]	1 : 4	24	komplex	0
Cp_2ZrCl_2	Li [a]	Überschuß	14		11.5
Cp_2ZrCl_2	Na [b]	1 : 4	24	Septett g=1.9915	6.5

Tabelle 14 : Übersicht über die Reaktion von Titan-(Zirkonium)-Komplexen mit Metallen in THF unter Stickstoff, 22° C, 1 atm.

[a] Stücke [b] 50 %ige Paraffindispersion [c] Pulver [d] Granalien

1) Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$

Ein 100-ccm-Kolben mit angeschmolzenem ESR-Röhrchen und verbunden mit einer mit Stickstoff gefüllten Glasbürette, wird unter Stickstoff mit 250 mg $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (1 mMol), 184 mg 50 %iger Natriumdispersion in Paraffin (4 mMol) und 20 ccm THF gefüllt. Die Reaktionsmischung wird mit Magnetrührer gerührt. Die Reaktion setzt unter Dunkelfärbung ein. Nach unterschiedlicher Inkubationszeit (5 Min. bis 5 Stdn.) beginnt die Stickstoffaufnahme. Nach Beendigung der Stickstoffaufnahme wird das ESR-Röhrchen abgeschmolzen und die Probe vermessen. Danach zersetzt man den Inhalt des Kolbens sowie des ESR-Röhrchens unter Eiskühlung nacheinander mit 5 ccm Äthanol, 5 ccm Wasser und 5 ccm 20 %iger Schwefelsäure, wobei die gebildeten Gase durch 5 ccm 20 %iger Schwefelsäure geleitet werden. Nach Vereinigen beider Lösungen wird eingedampft, um die organischen Lösungsmittel zu vertreiben, und nach Zugabe von 10 ccm 40 %iger Kalilauge durch Kjeldahldestillation Ammoniak in 100 ccm 10^{-2}n-Salzsäure übergetrieben. Nach Rücktitration mit 10^{-2}n-Natronlauge (Indikator: 0.1 ccm einer Lösung von 60 mg Bromkresolgrün und 40 mg Methylrot in 100 ccm Äthanol) erhält man den Verbrauch an 10^{-2}n-Salzsäure: 57 ccm 10^{-2}n-Salzsäure wurden neutralisiert. Der Ammoniakgehalt beträgt also 57 Mol% NH_3/Mol Ti.

Andere Aufarbeitung:

250 mg $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (1 mMol) und 48.5 mg Magnesiumspäne (2 mMol) werden in 20 ccm THF gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird ein Gemisch von N_2/HCl (10 :1) durch die Lösung geleitet bis die überstehende Lösung eine rote Farbe angenommen hat. Danach wird abfil-

triert, das Filtrat zur Trockne eingedampft, in Toluol aufgenommen und erneut filtriert. Die Filterrückstände, die unter anderem NH_4Cl enthalten, werden in den Kjeldahlkolben überspült und der Ammoniakgehalt wie oben bestimmt: 46 Mol% NH_3/Mol Ti.

Die Toluollösung wird lichtspektroskopisch untersucht. Anhand der Absorption von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ bei 512 mμ wurde der Gehalt an $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ zu 35 % bestimmt.

2) Reduktion von $[(\pi\text{-Cp})_2TiCl]_2$ mit Natrium

a) $(\pi\text{-Cp})_2TiCl$ nach G. WILKINSON und Mitarb. [40]

215 mg $(\pi\text{-Cp})TiCl$ (1 mMol) werden in 20 ccm THF gelöst und mit 138 mg 50 %iger Natriumdispersion in Paraffin (3 mMol) versetzt. Die Reduktion ist an der Dunkelfärbung der Reaktionsmischung erkennbar. Nach 72 Stdn. wird die schwarze Suspension hydrolysiert und das Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt: 51 Mol% NH_3/Mol Ti.

Da die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Zink in THF quantitativ verläuft, braucht $(\pi\text{-Cp})_2TiCl$ nicht isoliert zu werden. Es genügt, wenn man die Reaktionslösung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit Zn in THF über eine G-III-Fritte vom überschüssigen Zink abtrennt und danach die grüne Lösung mit Natrium umsetzt.

b) $(\pi\text{-Cp})_2TiCl$ nach G. NATTA und Mitarb. [39]

$(\pi\text{-Cp})_2TiCl$ wurde nicht isoliert, sondern die nach Reaktion von $TiCl_3$ mit Natrium-cyclopentadienyl, NaCp, in DME erhaltene grüne Lösung über eine G-II-Fritte gereinigt und danach eingedampft. Nach Aufnehmen des grünen Rückstandes in THF wurde ein Überschuß von

fein verteiltem Natrium zugegeben. Die Reduktion wird erkannt durch schnelle Schwarzfärbung. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte wurde Ammoniak qualitativ nachgewiesen.

3) Reduktion von $[(\pi\text{-Cp})_2Ti]_2$

Ein in einem Schlenkgefäß aufbewahrtes Titanocenpräparat wird in einen mit Stickstoff gefüllten Reaktionskolben unter Vermeidung von Lufteinwirkung überführt. Danach gibt man einen Überschuß von fein verteiltem Natrium sowie THF als Lösungsmittel zu. Nach Rühren der Mischung färbt sich die grüne Lösung schnell schwarz. Nach 24 Stdn. wird die Suspension hydrolysiert und der Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt : mindestens 30 Mol% NH_3/Mol Ti.

4) Reduktion von $TiCl_4$

Flüssiges $TiCl_4$ reagiert sehr heftig mit THF unter Bildung eines gelben Ätherates. In einen 250-ccm-Kolben, der unter Stickstoff etwa 50 ccm THF enthält, gibt man vorsichtig aus einem Tropftrichter $TiCl_4$ zu. Die eingesetzte $TiCl_4$-Menge wird anschließend durch Differenzwägung vor und nach Zugabe von $TiCl_4$ bestimmt. Zu 2.454 g $TiCl_4$ in 50 ccm THF gibt man 2.38 g 50 %ige Natriumdispersion (1 : 4) und rührt die Reaktionsmischung. Nach 18 Stdn. bildet sich bereits eine schwarze Suspension. Nach 144 Stdn. wird die Reaktionsmischung hydrolysiert und Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt: 44 Mol% NH_3/Mol Ti.

5) Reduktion von $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$

1.770 g $(\pi\text{-Cp})TiCl_3$ (8 mMol) [Cl: ber. 48.6%, gef. 47.24%] werden unter Stickstoff in 80 ccm THF gelöst. Zu der gelbroten Lösung gibt

man 1.472 g (32 mMol) 50 %ige Natriumdispersion in Paraffin zu (1 : 4). Die Reaktion setzt augenblicklich ein, erkennbar an der Schwarzfärbung. Nach 5 Stdn. wird die Reaktionsmischung hydrolysiert und Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt: 63.8 mg NH_3, entsprechend 46.6 Mol% NH_3/Mol Ti.

In analoger Weise wird die Reduktion mit Magnesium und Cer durchgeführt. Die Reaktion mit Cer verläuft langsam. Bevor Stickstoff aufgenommen wird, läßt sich bei der Reduktion ein Farbwechsel von orange nach dunkelrot, tiefschwarz, dunkelblau, grün und bräunlich feststellen. Am Ende der Reaktion (24 Stdn.) liegt eine schwarze Suspension vor.

6) Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$ mit Natrium

Ein $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$-Präparat wird unter Vermeidung von Lufteinwirkung in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben überführt. Es wird THF zugegeben, welches den Komplex mit violetter Farbe löst. Danach gibt man einen Überschuß einer 50 %igen Natriumdispersion in Paraffin zu. Es setzt sofortige Reduktion ein, erkennbar an der Schwarzfärbung der Reaktionsmischung. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte wurde Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt : 46 Mol% NH_3/Mol Ti.

$(\pi\text{-Cp})TiBH_4$ braucht nicht isoliert zu werden, da die Reduktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit $LiAlH_4$ quantitativ verläuft:

Zu 500 mg $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (2 mMol) in 50 ccm THF gibt man 87 mg $LiBH_4$ (4 mMol) und rührt 24 Stdn. unter Stickstoff. Zu der violetten Lösung gibt man anschließend 574 mg kompaktes Natrium. Nach 24 Stdn. werden 438 mg Natrium zurückgewogen : Verbrauch 136 mg Na, entsprechend 5.5 mMol bzw. 2.75 Mol Na/Mol Ti.

7) Reaktion von $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$ mit Stickstoff bei 120 atm.

Ein 50 ccm-Autoklav wird mit 20 ccm Äther, einer dünnwandigen Glasampulle mit 500 mg $(\pi\text{-Cp})_2TiBH_4$ und einer 20 g schweren Messingkugel gefüllt. Die Messingkugel hat den Zweck, die Ampulle beim Schütteln des Autoklaven zu zerbrechen. Danach wird der Autoklav mehrmals mit Stickstoff gespült (Aufpressen von Stickstoff auf etwa 10 atm.), anschließend Stickstoff bis zum Enddruck von 120 atm. aufgepreßt. Es wird 24 Stdn. geschüttelt. Danach wird der Stickstoff über eine Waschflasche mit 10 ccm 10^{-1} n-Salzsäure abgelassen und auf Ammoniak geprüft (negativ). Der Inhalt des Autoklaven wird vorsichtig hydrolysiert und auf Ammoniak geprüft (ebenfalls negativ).

8) Umsetzung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit $LiAlH_4$

Zu der Lösung von 250 mg $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (2 mMol) in 20 ccm THF gibt man bei -75 °C unter Stickstoff aus einem Tropftrichter die Suspension von 152 mg $LiAlH_4$ (4 mMol) in THF langsam zu. Nach 24 Stdn. bildet sich eine violette Lösung. Die Lösung wird über eine G-III-Fritte in eine Sublimationsapparatur abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und bei 150° C und 0.2 Torr sublimiert. Es wurde kein Sublimat erhalten. Der blaue Rückstand zersetzte sich dagegen zu einem schwarzen pyrophorem Pulver.

In einem anderen Versuch wird die violette Lösung nach 24-stündigem Durchleiten von Stickstoff unter Eiskühlung mit 5 ccm Äthanol, 5 ccm Wasser und 5 ccm 20 %iger Schwefelsäure hydrolysiert und auf Ammoniak geprüft. Ergebnis: O % NH_3/Mol Ti.

Die Reaktion bei 120 atm. wird analog zu 7) durchgeführt. THF und $LiAlH_4$ werden direkt in den Autoklaven eingefüllt, während $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ in einer dünnwandigen Glasampulle zugegeben wird. Auch hier ließ sich keine Ammoniakbildung bei der 24-stündigen Reaktion nachweisen.

9) Umsetzung von $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ mit geschmolzenem Natrium

250 mg $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ (1 mMol) und 1 g Natrium werden unter Stickstoff in einen 50-ccm-Kolben gebracht und in einem Paraffinbad (140° C) 6 Stdn. mit einem Eisenkern magnetisch gerührt. Die dunklen Reaktionsprodukte werden vorsichtig unter Trockeneiskühlung mit absolutem Äthanol (p. a.) zersetzt. Die gebildeten Gase werden durch eine Waschflasche mit 10 ccm 20 %iger Schwefelsäure geleitet. Der Inhalt der Waschflasche wird mit dem Hydrolysat vereinigt und Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt : 3,7 Mol% NH_3/Mol Ti.

VI. Quantitative Untersuchungen

1) Verbrauch an Reduktionsmittel

Bei der Bestimmung des Metallverbrauchs während der Reduktion werden die Metalle in kompakter Form eingesetzt. Nach Abbrechen oder Beendigung der Reaktion wird die Suspension abdekantiert, das zurückbleibende Metall mit absolutem THF gewaschen und anschließend zurückgewogen.

2) Stickstoff- und Wasserstoffaufnahme

Die Stickstoff- und Wasserstoffaufnahme wurde in einer Kleinsthydrierapparatur der Firma BENDER und HOBEIN, München-Karlsruhe, mit Paraffinöl als Sperrflüssigkeit durchgeführt (Bürettenvolu-

a) Stickstoffaufnahme:

5 mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$ werden in der Schüttelente in 20 ccm THF unter Stickstoff gelöst. In die Vorratshülse gibt man 20 mMol Natriumdispersion. Danach wird die Apparatur mit der Bürette mit Stickstoff gefüllt. Innerhalb von 24 Stdn. stellt sich ein konstantes Volumen ein. Die Stickstoffaufnahme wird nach Zugabe des Natriums durch Ablesen an der Bürette verfolgt.

b) Wasserstoffaufnahme:

Hier wird in derselben Art wie oben verfahren. Wegen der starken Wasserstoffaufnahme nimmt man einen kleineren Ansatz: 1 mMol $(\pi\text{-Cp})_2TiCl_2$, 4 mMol Natriumdispersion in 20 ccm THF.

VII. Nachweis des Ammoniaks

Der quantitative Nachweis des Ammoniaks erfolgte - wie bereits beschrieben - durch Kjeldahldestillation.

Der qualitative Nachweis des Ammoniaks wurde folgendermaßen durchgeführt: Die nach saurer Hydrolyse der Reaktionsmischung erhaltene Lösung wird eingedampft, danach alkalisch gemacht und unter Durchleiten von Argon am Rückfluß erhitzt. Das ausgetriebene Ammoniak wird in 5 ccm 10^{-1} n-Salzsäure aufgefangen. Nach Eindampfen hinterbleibt ein weißer Rückstand, der massenspektrometrisch als NH_4Cl identifiziert wurde (Massenpeaks bei m/e = 16, 17, 18, 35, 36, 37, 38). Nach Zugabe von Wasser läßt sich Ammoniak nach NESSLER nachweisen. In Gegenwart von Ätzkali tritt intensiver Geruch nach Ammoniak auf.

VIII. ESR-Messungen

Die ESR-Messungen wurden bei Zimmertemperatur mit einem VARIAN - V - 4502 - ESR - Spektrometer durchgeführt [x].

Die g-Werte wurden mit Diphenylpikrylhydrazyl als Vergleichssubstanz berechnet.

Die zur Messung gelangten Proben wurden direkt aus der Reaktionslösung in ESR-Röhrchen unter dem jeweiligen Reaktionsgas eingeschmolzen. Wasserstoff wurde vor dem Abschmelzen durch Argon ersetzt.

Bei den zeitlichen Untersuchungen der ESR-Signale wurde ein 50-ccm-Kolben mit seitlich angeschmolzenem ESR-Röhrchen benutzt, welches nach Füllen mit der Reaktionsmischung mit dem Kolben zusammen in die "cavity" gebracht und vermessen wurde. Auf diese Weise waren die Bedingungen der Messung (Röhrchendicke usw.) bei der Meßreihe stets dieselben.

---

[x] Herrn Dr. A. RÖDER sei für die Aufnahme und Diskussion der ESR-Spektren an dieser Stelle recht herzlich gedankt.

E) ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, daß bei der Reduktion von Dicyclopentadienyltitandichlorid mit elektropositiven Metallen in Tetrahydrofuran molekularer Stickstoff bei Zimmertemperatur und Normaldruck gebunden und reduziert wird. Gegenüber der Verwendung von ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren wurde so ein sehr einfaches System für die Stickstoffixierung aufgefunden. Außerdem gestattet die Verwendung von Metallen eine quantitative Verfolgung des Reduktionsmittelverbrauches. Er liegt zwischen drei und vier Grammäquivalenten Metall pro Mol reduziertem Titan. Es lassen sich auch Titan(III)- und Titan(II)-Komplexe unter gleichzeitiger Stickstoffixierung reduzieren. Dies zeigt, daß Titan zu niederen Oxydationsstufen reduziert wird. Es wurde gefunden, daß Titan sowohl die stickstoffbindende als auch die stickstoffreduzierende Komponente des Systems darstellt. Unter Heranziehung ESR-spektroskopischer Untersuchungen wird die Stickstoffixierung auf die Bildung eines Titan-Nitrid-Komplexes zurückgeführt, dessen Hydrolyse Ammoniak liefert. Eine Stickstoffixierung ließ sich auch bei der Reduktion von Titantetrachlorid mit fein verteiltem Natrium in Tetrahydrofuran und bei der Reduktion von Dicyclopentadienyltitandichlorid mit geschmolzenem Natrium nachweisen. Damit konnte gezeigt werden, daß sowohl die Liganden am Titan als auch die verwendeten Lösungsmittel keinen Einfluß auf den Mechanismus der Stickstoffixierung ausüben.

Es wurde ein neuer Mechanismus der Stickstoffixierung aufgestellt, der nicht als biochemisches Modell betrachtet werden kann.

Neben der Stickstoffixierung wurde gefunden, daß bei der Reduktion von Dicyclopentadienyltitandichlorid mit elektropositiven Metallen unter Normalbedingungen molekularer Wasserstoff aufgenommen wird. Als wasserstoffixierende Komponente wurde ebenfalls Titan erkannt. Bei Verwendung von fein verteiltem Natrium wurde in Gegenwart von Dicyclopentadienyltitandichlorid außerdem Natriumhydridbildung nachgewiesen.

Unabhängig von der Stickstoff- und Wasserstoffixierung wurden ferner ESR-spektroskopisch Titanmono- und Titandihydridkomplexe nachgewiesen. Es wird angenommen, daß der Wasserstoff aus dem Lösungsmittel stammt. Als Oxydationsstufe des Titans in diesen am Ende der Reaktion gebildeten paramagnetischen Komplexen wird Titan(-I) vorgeschlagen.

Alle drei beobachteten Phänomene (Stickstoff-, Wasserstoffixierung und Titanhydridbildung) werden auf eine gemeinsame Ursache zurückgeführt: In den reduzierten Lösungen wird eine reaktive Titan(O) - Spezies postuliert, die mit molekularem Wasserstoff, Stickstoff und Lösungsmittel reagiert.

Die gleichen Erscheinungen wurden auch bei der Reduktion des Homologen Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid beobachtet.

Die Verwendung von ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren bei der Stickstoff- und Wasserstoffixierung wird als Spezialfall dieser allgemeinen

Reaktion angesehen. Die Verwendung der freien Metalle schließt die Möglichkeit von Alkylierungsreaktionen der metallorganischen Komponenten zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen aus.

Anhand der in der Arbeit erhaltenen Ergebnisse wird die Frage einer Ammoniaksynthese aus den Elementen unter Normalbedingungen erörtert.

F) LITERATURVERZEICHNIS

1) A. I. Virtanen, Angew. Chem. 65, 1 (1953)

2) M. F. Fedorow, Biologische Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960

3) W. D. P. Stewart, Nitrogen Fixation in Plants, the Athlone Press, London 1966

4) R. H. Burris, Ann. Rev. Plant Physiol. 17, 155 (1966)

5) Nachr. Ch. Techn. 15, 295 (1967)

6) A. Yamamoto, L. Sun Pu, S. Kitazume, S. Ikeda, Chem. Communications [London] 1967, 79 und J. Amer. chem. Soc. 89, 3071 (1967)

7) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 1102 (1964)

8) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, M. A. Ilatovskaya, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 19, 1728 (1964)

9) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, A. R. Bichin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 4, 720 (1965)

10) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, Vestnik Akad. Nauk SSSR 1, 51 (1965)

11) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, Doklady Akad. Nauk SSSR 164, 331 (1965)

12) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, Nature [London] 209, 1236 (1966)

13) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 6, 1083 (1966)

14) J. C. W. Chien, J. physic. Chem. 67, 2477 (1963)

15) G. N. Nechiporenko, G. M. Tabrina, A. K. Shilova, A. E. Shilov, Doklady Akad. Nauk SSSR 164, 1062 (1965), Doklady chemistry 164, 977 (1965)

16) R. Maskill, J. M. Pratt, Chem. Communications [London] 1967, 950

17) H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 88, 4305 (1966)

18) H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 88, 4307 (1966)

19) H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 89, 6871 (1967)

20) H. Brintzinger, Biochemistry 5, 3947 (1966)

21) J. M. Birmingham, A. K. Fischer, G. Wilkinson, Naturwissenschaften 42, 96 (1955)

22) H. Nöth, J. Voitländer, M. Nussbaum, Naturwissenschaften 47, 57 (1960)

23) G. W. Watt, L. J. Baye, F. O. Drummond, J. Amer. chem. Soc. 88, 1138 (1966)

24) S. A. Giddings, Inorg. Chemistry 3, 684 (1964)

25) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, J. organometal. Chem. 9, 325 (1967)

26) J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 3767

27) F. S. Dainton, D. M. Wiles, A. N. Wright, J. chem. Soc. [London] 1960, 4283

28) F. Cafasso, B. R. Sundheim, J. chem. Physics 31, 809 (1959)

29) W. Schlenk, Th. Weichselfelder, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2230 (1923)

30) F. Hein, R. Weiss, Naturwissenschaften 46, 321 (1959)

31) B. Sarry, M. Dettke, H. Grossmann, Z. anorg. allg. Chem. 329, 218 (1964)

32) M. F. Sloan, A. S. Matlack, D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 85, 4014 (1963)

33) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 80, 398 (1968), Angew. Chem. internat. Edit. 7, (1968), im Druck

34) A. C. Vournasos, Z. anorg. allg. Chem. 81, 364 (1913)

35) J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 209

36) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 79, 898 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 873 (1967)

37) R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. 82, 4211 (1960)

38) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967)

39) G. Natta, G. Dall'asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, Angew. Chem. 71, 205 (1959)

40) A. K. Fischer, G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 2, 149 (1956), Fußnote 17

41) H. Nöth, R. Hartwimmer, Chem. Ber. 93, 2298 (1960)

42) W. Frankenburger, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 32, 481 (1926)

43) R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, Z. anorg. allg. Chem. 273, 48 (1953)

44) A. D. Allen, C. V. Senoff, Chem. Communications [London] 1965, 621

45) D. F. Harrison, E. Weissberger, H. Taube, Science, 159, 320 (1968)

46) R. Juza, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 9, 81 (1966)

47) S. Herzog, R. Taube, Angew. Chem. 70, 469 (1958)

48) S. Herzog, R. Taube, Z. Chem. 2, 208 (1962)

49) K. Clauss, H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. 654, 8 (1962)

50) E. E. van Tamelen, G. Boche, R. Greeley, J. Amer. chem. Soc. 90, 1677 (1968)

51) G. Wilkinson, J. M. Birgmingham, J. Amer. chem. Soc. 76, 4281 (1954)

52) Inorg. Syntheses 7, 50 (1963) und 8, 37 (1966)

LEBENSLAUF

Am 16. Februar 1940 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Günther Schurig und seiner Ehefrau Elisabeth, geborene Gebler, in Dresden geboren. Seit Herbst 1946 besuchte ich die Grundschule zu Großröhrsdorf. 1950 trat ich als Sänger in den Dresdener Kreuzchor ein. 1954 bestand ich die Aufnahmeprüfung zur Oberschule. Diese absolvierte ich an der Internatsschule des Dresdener Kreuzchores mit der Reifeprüfung im Juli 1958. Danach wechselte ich meinen Wohnsitz nach Tübingen über. Nach dem Bestehen der vorgeschriebenen Ergänzungsprüfung zur Reifeprüfung im April 1959 immatrikulierte ich mich im SS 1959 an der Universität Tübingen für das Fach Chemie. Im Herbst 1962 legte ich das Diplomvorexamen ab. Im Dezember 1965 bestand ich die mündliche Prüfung des Diplomhauptexamens. Die experimentelle Diplom- und Doktorarbeit führte ich vom Januar 1966 bis Juli 1966, bzw. vom Oktober 1966 bis Juni 1968 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer im Chemischen Institut der Universität Tübingen durch.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Herren Professoren

E. BAYER, K. BRODERSEN, W. BUES, H. HELLMANN, G. KORTÜM, H. KRÜGER, H. MAUSER, G. MÖLLENSTEDT, Eu. MÜLLER, G. OPITZ, W. RÜDORFF.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063